

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Mehmet Ali OTURAN
Marc ROBERT

Presses Universitaires de Grenoble

1997

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

La Collection Grenoble Sciences

La Collection Grenoble Sciences fut créée à l'Université Joseph Fourier avec un triple objectif :

- permettre d'offrir aux étudiants et usagers des ouvrages à des prix convenables,
- constituer une mémoire pour d'excellents documents qui restent souvent chez leurs auteurs,
- réaliser des ouvrages correspondant vraiment à un objectif clair, en contrepoint des ouvrages réalisés par rapport à tel ou tel programme plus ou moins officiel.

Certains documents sont publiés dans le seul cadre de l'Université Joseph Fourier. D'autres, destinés à un plus vaste public, sont sélectionnés par des referees, critiqués par un comité de lecture et édités dans cette collection spécifique des Presses Universitaires de Grenoble.

Directeur de la Collection Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Comité de lecture de THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE :

M.A. BESSON, Professeur agrégé à l'Université de Marne la Vallée

A. COSSÉ-BARBI, Professeur à l'Université Denis Diderot - Paris 7

L. JULLIEN, Chargé de recherches à l'Ecole normale supérieure de Paris

A. LE GORANDE, Professeur agrégé à l'Ecole nationale supérieure de chimie de Rennes

A. TALLEC, Professeur à l'Université de Rennes 1

Déjà parus :

Chimie. Le minimum vital - J. Le Coarer

Mathématiques pour les sciences de la nature et de la vie - F. et J.P. Bertrandias

Endocrinologie. Fondements physiologiques - S. Idelman

Minimum Competence in Scientific English - J. Upjohn, S. Blattes et V. Jans

Introduction à la Mécanique statistique - E. Belorizky et W. Gorecki

Exercices corrigés d'Analyse (tomes 1 et 2) - D. Alibert

Bactéries et environnement. Adaptations physiologiques - J. Pelmont

La plongée sous-marine à l'air. L'adaptation de l'organisme et ses limites - P. Foster

Listening Comprehension for Scientific English - J. Upjohn

Electrochimie des solides - C. Déportes *et al.*

La Turbulence - M. Lesieur

Exercices et problèmes corrigés de Mécanique statistique - E. Belorizky et W. Gorecki

La symétrie en mathématiques, physique et chimie - J. Sivardière

La cavitation. Mécanismes physiques et aspects industriels - J.P. Franc *et al.*

L'Asie, source de sciences et de techniques - M. Soutif

Enzymes, catalyseurs du monde vivant - J. Pelmont

L'ergomotricité. Le corps, le travail et la santé - M. Gendrier

Introduction aux variétés différentielles - J. Lafontaine

Analyse numérique et équations différentielles - J.P. Demailly

Speaking Skills in Scientific English - J. Upjohn, M.H. Fries et D. Amadis

PRÉFACE

Cet ouvrage de thermodynamique appliquée aux systèmes chimiques est destiné en premier lieu aux étudiants de premier cycle universitaire, mais aussi à tous ceux qui se sont éloignés du sujet et qui voudraient rapidement retrouver l'essentiel. Avec la mise en application des nouveaux programmes dans les lycées, les élèves ont découvert, notamment par le biais de la chimie, le sens d'une démarche scientifique s'appuyant sur l'expérience en suivant un certain nombre de thématiques bien définies. Ces élèves, arrivant dans l'enseignement supérieur, ont besoin d'un exposé clair et construit rassemblant les notions de thermodynamique qu'ils ont rencontrées et ouvrant d'autres perspectives. C'est la vocation de ce manuel.

Après une introduction à la thermodynamique chimique, dans laquelle sont définies les principales grandeurs de la thermodynamique, les auteurs développent les deux Principes pour aboutir enfin à la définition du potentiel chimique qui est la notion essentielle de la thermodynamique, introduite par Gibbs pour aborder l'étude des transformations aussi bien chimiques que physiques de la matière.

On verra l'application du Premier Principe tout d'abord aux transformations thermomécaniques dans lesquelles interviennent à la fois les échanges de chaleur et de travail, puis aux réactions chimiques avec de nombreux exemples. Les données insérées dans le cours de l'exposé permettent d'avoir une vision très concrète du domaine d'application. Avec le Deuxième Principe est introduite la notion d'évolution des systèmes. Enfin la dernière partie traite des équilibres chimiques et de leurs déplacements : elle se termine par plusieurs exemples variés de réactions d'intérêt industriel.

Cet ouvrage rassemble un grand nombre de données numériques sur la thermodynamique de systèmes chimiques, il est illustré d'exercices variés avec réponse qui permettent de s'entraîner et de tester la compréhension du sujet. Il reflète bien le fait qu'il est le résultat d'une réflexion et d'une pratique d'enseignement de plusieurs années notamment dans le DEUG de l'Université de Marne-la-Vallée où M. OTURAN enseigne cette discipline. Je pense que le lecteur, qu'il soit étudiant ou enseignant, y trouvera un outil précieux et agréable.

Gilberte CHAMBAUD

Professeur de chimie à l'Université de Marne-la-Vallée

AVANT-PROPOS

Cet ouvrage a été spécialement conçu pour les étudiants des premiers cycles universitaires, un public en fait *un peu oublié* si l'on regarde l'ensemble des ouvrages de thermodynamique disponibles aujourd'hui. Il développe un cours de thermodynamique chimique illustré de nombreux exemples et exercices d'application pour en faciliter l'assimilation. A la fin de chaque chapitre sont regroupés des exercices, allant du plus simple au plus complexe.

Sans impératifs de programme à suivre, nous avons eu pour but de présenter de façon aussi simple et concrète que possible les grands principes de la thermodynamique et ses applications à l'étude des réactions chimiques. Ils constituent des bases indispensables pour aborder les autres domaines de la chimie. La progression et la présentation de ce cours sont très *classiques* et l'on s'est restreint le plus souvent à l'étude des systèmes idéalisés. Ces limites étant posées, la présentation de chaque concept, de chaque définition, de chaque mot de vocabulaire a été faite en s'appuyant sur des exemples précis et des exercices d'application destinés à mettre en pratique la notion abordée. C'est, nous le pensons, une des voies pour dépasser les écueils du formalisme mathématique qui rebute souvent les étudiants de premier cycle et pour mieux faire comprendre le contenu physique de la thermodynamique.

Les notations et les définitions suivent d'aussi près que possible les recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Les symboles et abréviations utilisés sont regroupés au début de l'ouvrage. Un index et des tables de données thermodynamiques, à notre avis indispensables dans un ouvrage de ce type, sont placés à la fin du texte.

Ce manuscrit s'appuie sur l'expérience acquise par les auteurs qui enseignent cette matière en premier et second cycles universitaires, et sur les nombreuses suggestions et discussions provoquées par les membres du comité de lecture qui ont ainsi considérablement contribué à l'amélioration du texte, ce dont nous les remercions vivement.

Nous remercions par avance tous les lecteurs, étudiants et enseignants, qui nous feraient part de leurs commentaires, critiques et suggestions.

M.A. OTURAN - M. ROBERT

PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

A_i	constituant chimique
A_e	affinité électronique
a_i	activité du constituant i
C	Celsius
C_i	concentration molaire du constituant i
C_p	capacité calorifique molaire à pression constante
C_p^0	capacité calorifique molaire standard à pression constante
C_v	capacité calorifique molaire à volume constant
C_v^0	capacité calorifique molaire standard à volume constant
c	chaleur massique
c_p	chaleur massique à pression constante
c_v	chaleur massique à volume constant
cte	constante
d	densité
DP	degré de polymérisation
E	énergie (notation générale)
E_{res}	énergie de résonnance
E_{ret}	énergie réticulaire
EF	état final
EI	état initial
E_ℓ	énergie de liaison
F	énergie libre (fonction de Helmholtz)
F	Faraday
G	enthalpie libre (énergie de Gibbs)
G_m	enthalpie libre molaire
g	gaz
H	enthalpie
H_m	enthalpie molaire
I	énergie d'ionisation
K	Kelvin

K_T	constante d'équilibre thermodynamique
$K_{P, T}$	constante d'équilibre en fonction des pressions partielles
$K_{C, T}$	constante d'équilibre en fonction des concentrations molaires
K_S	constante d'équilibre de solubilité ou produit de solubilité
k	constante de Boltzmann
L	chaleur latente de changement d'état
L_{fus}	chaleur latente de fusion
L_{sub}	chaleur latente de sublimation
L_{vap}	chaleur latente de vaporisation
L	litre
ℓ	liquide
$\ln$	logarithme népérien
$\log$	logarithme décimal
M	masse molaire
m	molalité
m_i	masse du constituant i
n	quantité de matière en moles
N	nombre total de moles
n_i	nombre de moles du constituant i dans un mélange
P	pression pression totale dans un mélange gazeux
P_i	pression partielle du constituant i
δQ	quantité de chaleur échangée au cours d'une évolution infinitésimale
Q	quantité de chaleur échangée quotient des activités
Q_p	quantité de chaleur échangée à pression constante
Q_v	quantité de chaleur échangée à volume constant
q	charge électrique
R	constante des gaz
r	rendement
S	entropie
S	système
S_m	entropie molaire
δS_e	variation d'entropie due aux échanges thermiques système-milieu extérieur
δS_i	variation d'entropie interne à un système (création d'entropie)
s	solide

T	température
T_{ce}	température de changement d'état physique
T_e	température d'équilibre
T_{eb}	température d'ébullition
T_{exp}	température d'explosion
T_{flam}	température de flamme
T_{fus}	température de fusion
T_i	température d'inversion
t	temps
t_0	instant initial
U	énergie interne
U_m	énergie interne molaire
V	volume
V_m	volume molaire
δW	quantité de travail échangée au cours d'une évolution infinitésimale
W, W_p	travail des forces de pression
W_{ad}	travail effectué de manière adiabatique
W_{rev}	travail effectué réversiblement
W_{irrev}	travail effectué irréversiblement
W'	travail utile
x_i	fraction molaire du constituant i
Z	grandeur extensive
Z_m	grandeur extensive molaire
z_i	grandeur molaire partielle
α	coefficient de dissociation / ionisation d'un réactif
γ	coefficient d'activité
Δ_r	opérateur de Lewis $(\partial/\partial\xi)_{T,P}$
ΔZ	variation de la fonction Z au cours d'une transformation finie
$\Delta_r Z$	grandeur de réaction $(\partial Z/\partial\xi)_{T,P}$
μ_i	potentiel chimique du constituant i
μ_i^*	potentiel chimique de référence du constituant i
ν_i	coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i
$\Delta \nu$	somme algébrique des coefficients stœchiométriques
ξ	avancement d'une réaction (mol)
Π	produit mixte

ρ	masse volumique
Σ	somme
τ	taux de conversion
Ω	nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné
X^0	grandeur standard
$\longrightarrow$	réaction chimique évoluant dans le sens direct (de gauche à droite)
$\rightleftharpoons$	réaction équilibrée
	équilibre physico-chimique

Indice inférieur

ad	adiabatique
aq	aqueux
c	combustion
ce	changement d'état physique
cond	condensation
dis	dissociation
eq	équilibre
ext	extérieur
f	formation
fus	fusion
i	grandeur relative au constituant i
irrev	irréversible
ℓ	liaison
m	molaire
ref	référence
res	résonnance
ret	réticulaire
rev	réversible
solid	solidification
sys	système
sub	sublimation
univ	univers
vap	vaporisation

Indice supérieur

0	état standard
°	degré Celsius

CHAPITRE 1

INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE DÉFINITIONS, CONCEPTS ET NOTIONS DE BASE

1.1 INTRODUCTION

Nous sommes les témoins journaliers, dans notre environnement, de phénomènes de caractères différents (chimique, électrique, mécanique, optique, etc.) ayant lieu dans des milieux biologiques, chimiques ou physiques et qui sont accompagnés d'échanges ou de transformations d'énergie. Par exemple, une réaction chimique (dans une pile) peut produire un courant électrique qui peut lui-même fournir un travail mécanique en faisant fonctionner un moteur électrique. Les interactions entre ces différents phénomènes mettant en jeu des échanges ou des transformations d'énergie ainsi que l'étude des systèmes qui en sont le siège constituent l'objet de la thermodynamique.

La thermodynamique est donc fondamentalement la **science des transformations de l'énergie**. Elle étudie les **caractéristiques énergétiques** relatives à la **transformation de la matière** qu'elle soit physique (production de travail ou de chaleur, changement d'état physique, ...) ou chimique (réactions chimiques). Elle s'intéresse plus particulièrement à la transformation d'un système matériel.

Considérant la transformation de la matière, on peut distinguer deux niveaux de réalité :

- une réalité **non observable** directement qui constitue l'**aspect microscopique** de la matière et concerne le comportement des atomes et molécules, leurs interactions, réorganisations, etc.
- une réalité **observable** et donc **mesurable** qui constitue l'**aspect macroscopique** de la matière : propriétés chimiques de la matière et paramètres physiques caractérisant son état (température, pression, volume, production de travail et de chaleur, etc.).

La thermodynamique classique ne s'intéresse pas à l'aspect microscopique de la matière. Elle est donc indépendante de toutes les hypothèses concernant sa structure et s'attache exclusivement à décrire son aspect macroscopique (approche phénoménologique). Son rôle essentiel est de **prévoir si un système physicochimique peut évoluer** dans des conditions données et dans le cas affirmatif **prévoir le sens d'évolution** du système à partir de deux grandeurs fondamentales : l'**énergie** et l'**entropie**.

L'étude thermodynamique porte ainsi essentiellement sur les caractéristiques de l'**état initial (EI)** et l'**état final (EF)** du système qui évolue. Cette étude ne tient pas compte du paramètre de temps (t) ni du chemin suivi au cours d'une transformation donnée. La vitesse d'évolution, le mécanisme de transformation et les étapes intermédiaires par lesquelles passe le système pour arriver à l'état final font l'objet d'une autre branche de la chimie : la *cinétique chimique*.

1.2 LE SYSTÈME

1.2.1 DÉFINITION GÉNÉRALE D'UN SYSTÈME

Le système est une portion d'espace qu'on étudie. Il est limité par une surface réelle ou fictive (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur (ou environnement).

L'ensemble **système** et **milieu extérieur** constitue l'**univers**.

Un système prend différents noms suivant la nature des échanges effectués avec le milieu extérieur :

Un **système ouvert** peut échanger, avec le milieu extérieur, de l'énergie et de la matière.

Exemple : un réacteur chimique ouvert à l'air, un feu de bois, une cellule d'électrolyse.

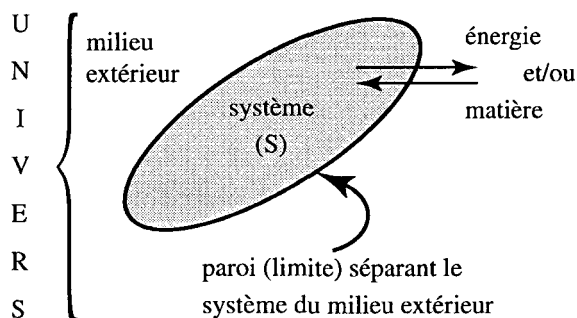


FIGURE 1.1 - SYSTÈME, MILIEU EXTÉRIEUR ET UNIVERS

Un **système fermé** peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.

Exemple : un circuit de refroidissement d'un réfrigérateur ou d'un moteur de voiture.

Un **système adiabatique** (ou **thermiquement isolé**) ne peut **pas échanger d'énergie** avec le milieu extérieur. En pratique, une isolation parfaite est impossible. On qualifie donc d'adiabatique un système dont l'échange thermique est minimal.

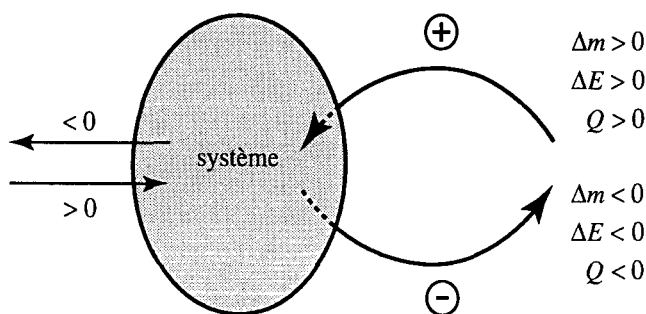
Exemple : un vase de *Dewar*.

Un **système isolé** ne peut échanger **ni énergie ni matière** avec le milieu extérieur. Ici aussi une isolation parfaite est impossible en pratique.

Exemple : un réacteur de volume constant isolé thermiquement.

1.2.2 CONVENTION DE SIGNE

On attribue un signe algébrique à la quantité d'énergie ou de matière échangée entre le système et le milieu extérieur afin de préciser le sens de l'échange.



L'attribution de signe se **réfère au système** en utilisant la **convention du banquier** :

⇒ l'énergie ou la matière **reçue** (gagnée) par le système est comptée **positivement**,

⇒ l'énergie ou la matière **fournie** (perdue) par le système est comptée **négativement**.

1.3 LES VARIABLES D'ÉTAT

Comme nous l'avons déjà indiqué, la thermodynamique s'occupe des échanges énergétiques accompagnant une transformation qui est le passage d'un système (physique ou chimique) d'un **état initial (EI)** à un **état final (EF)**. Pour définir la transformation, il faut que l'état initial et l'état final du système considéré soient connus.

C'est l'ensemble des valeurs prises par des grandeurs thermodynamiques relatives à l'état macroscopique appelées "**variables d'état**" ou encore "**paramètres d'état**", comme la **masse** (m), la **pression** (P), le **volume** (V), la **concentration** (C), la **densité** (d), la **température de changement d'état** (T_{ce}), etc., qui permettent de définir l'état du système.

Un bon nombre de ces variables d'état sont liées entre elles :

- soit par des **relations de définition** comme, par exemple, la relation liant la quantité de matière, le volume et la concentration :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M} \frac{1}{V} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

- soit par des **formules physiques** appelées **équations d'état** comme, par exemple, l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P V = n R T$$

Grâce à ces relations, on peut, à partir d'un petit nombre de variables (ou paramètres) d'état, déterminer toutes les autres par le calcul pour décrire complètement le système étudié.

On peut définir complètement un système par un nombre limité de variables d'état : T , P et n_i (variables de Gibbs) par exemple.

1.3.1 VARIABLES EXTENSIVES, INTENSIVES

On distingue deux types de variables d'état : les variables **extensives** et les variables **intensives**.

Les variables **extensives** sont proportionnelles à la quantité de matière du système : masse (m) , nombre de moles (n_i), volume (V), charge électrique (q), etc.

*Les variables extensives sont **additives**.*

Si l'on double la quantité de matière (n) du système, elles doublent aussi.

Les variables **intensives** sont des grandeurs indépendantes de la quantité de matière du système : température (T), pression (P), concentration (C_i), masse volumique (ρ), potentiel redox (E) et toutes les grandeurs molaires V_m , C_p , U_m , S_m , μ , ...

Une variable intensive est un facteur de qualité.

Elle possède la même valeur en n'importe quel point du système.

D'une manière générale, lorsque l'on réunit 2 systèmes S_1 et S_2 en un unique système S_3 , une variable z peut prendre deux valeurs :

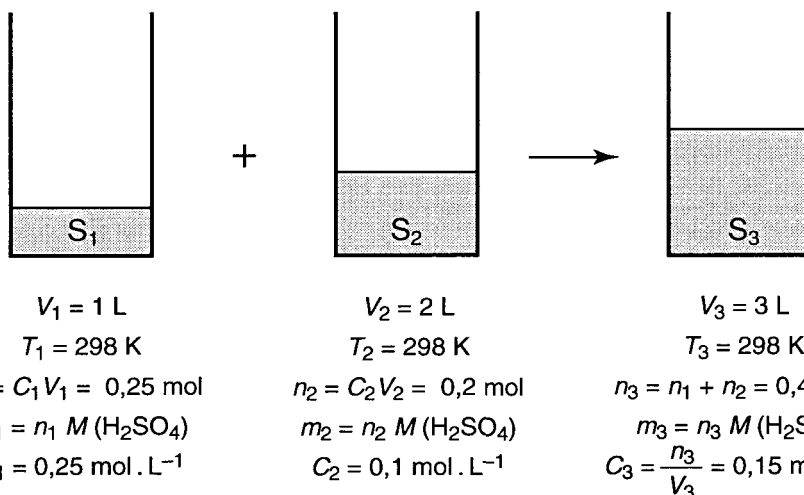
$$z_3 = z_2 = z_1 \Rightarrow z \text{ est une variable } \mathbf{intensive}$$

$$z_3 = z_1 + z_2 \Rightarrow z \text{ est une variable } \mathbf{extensive}.$$

Certaines grandeurs intensives couramment utilisées en chimie sont obtenues en divisant une grandeur extensive relative à un système donné par sa *quantité de matière*. Les grandeurs ainsi obtenues sont appelées **grandeurs molaires Z_m** et sont aussi désignées sous le nom de **grandeurs extensives réduites**.

Exemple 1.1

Soit 1 litre d'une solution de H_2SO_4 de concentration $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C , que l'on ajoute à 2 litres d'une solution H_2SO_4 de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C .



Le système S_3 est obtenu par la réunion de S_1 et S_2 . On constate que le volume V_3 est la somme des deux volumes V_1 et V_2 et que la masse m_3 est la somme des deux masses m_1 et m_2 . Par contre la température reste invariable. Quant à la concentration C_3 , elle change mais prend une valeur différente de la somme ($C_1 + C_2$).

1.3.2 LES VARIABLES DE GIBBS ($T, P, \dots, n_i$)

Ce sont des variables (ou paramètres) physico-chimiques qui définissent l'état du système. Il s'agit d'une part des **variables physiques** définissant l'état thermodynamique du système étudié :

T : température thermodynamique en kelvin (K)

P : pression en pascal (Pa) ou en bar

V : volume en m^3 ou en litre (L)

et d'autre part des **variables chimiques** définissant la composition chimique du système étudié (on considérera un système homogène constitué de n constituants A_i).

$\Rightarrow x_i$: **fraction molaire** du constituant A_i

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (\text{grandeur sans dimension})$$

n_i : nombre de moles de A_i et $\sum x_i = 1$

⇒ P_i : **pression partielle** du constituant A_i (pression du constituant gazeux A_i seul dans le même volume que celui occupé par le mélange gazeux).

Pour un gaz parfait : $P_i V = n_i R T \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} R T$

$$\frac{R T}{V} = \frac{P}{n}$$

soit : $P_i = \frac{n_i}{n} P = x_i P$

avec P = pression totale = $\sum_i P_i$

n = nombre total de moles = $\sum_i n_i$

L'unité dans le système international (SI) de pression est le pascal (Pa). On utilise aussi le bar (1 bar = 10^5 Pa) et parfois l'atmosphère (1 atm = $1,01325 \cdot 10^5$ Pa).

⇒ C_i : **concentration molaire** ou **molarité** du constituant A_i (nombre de moles de A_i par unité de volume de la solution).

$$C_i = \frac{n_i}{V} = [A_i]$$

L'unité SI de concentration molaire est la mole par m^3 ($\text{mol} \cdot m^{-3}$). En pratique on utilise plutôt comme unité la mole par litre : $\text{mol} \cdot L^{-1}$ (ou $\text{mol} \cdot dm^{-3}$).

⇒ m_i : **concentration molale** ou **molalité** du constituant A_i , c'est-à-dire le nombre de moles de soluté A_i dissous dans 1 kg du solvant.

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{solv.}}}$$

L'unité SI de molalité est la mole par kg ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Remarque

Dans le cas des solutions aqueuses diluées, 1 kg de solvant (eau) ayant pour volume 1 L, on peut confondre la molalité avec la molarité et utiliser cette dernière.

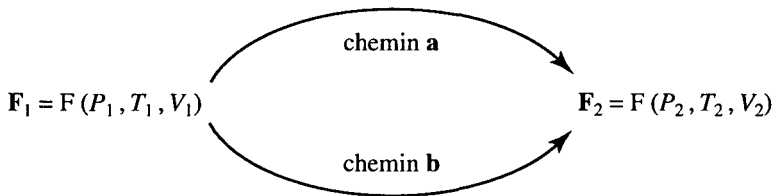
1.3.3 FONCTION D'ÉTAT

C'est une fonction des variables d'état ($T, P, V, \dots$) qui a une valeur définie pour chaque état du système.

La fonction $F(P, T, V)$ est une fonction d'état si sa valeur correspondant à un état du système **dépend uniquement des variables d'état**, mais **reste indépendante** des transformations précédemment subies par le système.

Propriétés d'une fonction d'état

1. Si F_2 prend la même valeur lorsque le système suit le chemin a ou b pour passer de l'état 1 à l'état 2, alors F est une fonction d'état.



2. Soit une fonction d'état $F(x,y)$ des variables x et y . La variation infinitésimale dF de cette fonction au cours d'une transformation est une différentielle totale exacte :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

$(\partial F / \partial x)_y$ étant la dérivée partielle de F par rapport à x , y étant constant.

3. La variation de F , dF (ou ΔF pour une transformation finie) est **indépendante** du chemin suivi au cours d'une transformation ; elle est entièrement définie par les valeurs des variables d'état de l'état initial et de l'état final du système :

$$\Delta F = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} dF(x,y) = F[\text{état 2}(x,y)] - F[\text{état 1}(x,y)]$$

1.3.4 ÉTAT STANDARD D'UN CORPS PUR

Il est souvent nécessaire de comparer l'état d'un corps pur, défini par des variables d'état, avec celui d'un *état standard* de ce même corps.

Un état standard est un *état physique arbitraire* du corps considéré à la température T et sous la pression de référence :

$$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

L'état standard n'étant pas nécessairement l'état le plus stable du corps considéré, il faut préciser son état physique. Ainsi lorsqu'on parle d'état standard de l'eau à la température ambiante (25°C), on peut entendre :

- soit H_2O liquide à 25°C sous $P^0 = 1 \text{ bar}$,
- soit H_2O gaz parfait à 25°C sous $P^0 = 1 \text{ bar}$,

la deuxième définition correspondant à un état fictif (ou théorique).

Les variables ou les fonctions d'état relatives au corps considéré dans l'état standard seront notées avec le signe ⁰ placé en exposant.

Pour un gaz pur ou constituant d'un mélange gazeux, l'état standard est l'état de ce constituant gazeux pur à la même température, à la pression de référence et se comportant comme le gaz parfait de même formule chimique.

C'est donc un **état idéalisé**. Le volume molaire d'un gaz à l'état standard et pour $T = 298,15 \text{ K}$ est donc :

$$V_m^0 = \frac{RT}{P^0} = \frac{8,31 (298,15)}{10^5} = 0,0248 \text{ m}^3 \text{ où } V_m^0 = 24,8 \text{ L}$$

L'état standard d'un solide pur ou d'un liquide pur est l'état de ce même corps sous la pression de référence.

L'état standard d'un corps liquide (ou soluté) dans une solution est l'état de ce même corps à la pression de référence, se comportant comme dans une solution infiniment diluée et extrapolée :

- soit à la **molalité** de référence m^0 (1 mole par kg de solvant)
- soit à la **molarité** de référence C^0 (1 mole par litre de solution)

Il s'agit d'un **état hypothétique** dans les deux cas car une solution réelle de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ou $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est loin d'être une solution idéale ($\equiv$ solution infiniment diluée) pour laquelle les forces d'interactions entre particules constituantes peuvent être considérées comme étant négligeables.

1.3.5 ÉTAT STANDARD DE RÉFÉRENCE D'UNE SUBSTANCE

L'état standard de référence d'une substance est, par définition, son état le plus stable à la température T considérée, à la pression standard de référence $P^0 = 1 \text{ bar}$ (*choisie arbitrairement*) et pour une activité unité.

On notera que cette définition n'est pas nécessairement liée au corps pur.

L'état standard de référence d'un corps est un état standard particulier. Mais contrairement à l'état standard, *l'état standard de référence* d'un corps pur (pour une température T donnée) est unique. Ainsi l'état standard de référence de l'eau à 25°C est l'eau liquide sous $P^0 = 1 \text{ bar}$ et celui à 120°C est l'eau gazeuse sous $P^0 = 1 \text{ bar}$.

1.4 TRANSFORMATION THERMOMÉCANIQUE

Si un système S à l'état s_1 au temps t_1 passe à l'état s_2 au temps t_2 , on dit qu'il a subi une **transformation**. Celle-ci caractérise l'instabilité de l'état initial du système concerné.

Les transformations étudiées en thermodynamique font intervenir, le plus souvent, des échanges d'**énergie thermique** Q et d'**énergie mécanique** W . On parle alors de *transformations thermomécaniques*. Les plus importantes ainsi que leurs significations sont résumées dans le tableau 1.1.

TABEAU 1.1 - TRANSFORMATIONS THERMOMÉCANIQUES

Transformation	Signification
Isotherme	transformation à température constante ($T = \text{cte}$)
Monotherme	transformation pour laquelle $T_i = T_f$
Isobare	transformation à pression constante ($P = \text{cte}$)
Isochore	transformation à volume constant ($V = \text{cte}$)
Adiabatique	transformation sans échange de chaleur avec l'ext. ($Q = 0$)

Une transformation thermomécanique peut être effectuée de manière réversible ou irréversible.

1.4.1 TRANSFORMATION RÉVERSIBLE

Lorsqu'un système passe d'un état d'équilibre s_a à un état d'équilibre s_b de façon continue, les états successifs ne peuvent pas être des états d'équilibre. Mais si l'on imagine que le passage s'effectue par des changements infinitésimaux des variables d'état, deux états successifs seront très proches l'un de l'autre. La variation d'une fonction d'état caractérisant la transformation sera alors infinitésimale et chaque état, un état d'équilibre. De ce raisonnement, la thermodynamique suppose (théoriquement) qu'on peut caractériser une transformation continue par une suite d'états d'équilibre.

Une transformation réversible est donc une transformation au cours de laquelle le système doit toujours pouvoir revenir à l'état d'équilibre précédent par une variation infinitésimale d'une variable d'état. C'est donc **une transformation réalisable dans les deux sens**. Les variables d'état du système doivent, de plus, avoir des valeurs très proches de celle du milieu extérieur à tout moment : une telle transformation suppose donc l'absence de phénomènes dissipatifs (forces de frottement par exemple).

*Ainsi, une transformation **réversible** apparaît comme une opération idéale, difficilement réalisable en pratique.*

1.4.2 TRANSFORMATION IRRÉVERSIBLE

Les transformations réelles sont **irréversibles**. Ce sont des transformations pour lesquelles le passage du système de l'état initial à l'état final se fait en **une (ou plusieurs) étape(s)**, mais **sans retour à l'état initial**. Les différences entre les valeurs prises par les variables d'état des étapes successives sont importantes.

Cependant, comme la variation d'une fonction d'état est indépendante du chemin suivi (c'est-à-dire de la manière de réaliser la transformation), on peut toujours déterminer cette variation en imaginant un chemin d'évolution réversible.

Exemple 1.2

Soit n moles d'un gaz parfait comprimé dans un cylindre par un piston sur lequel s'exerce la pression atmosphérique à l'état initial.

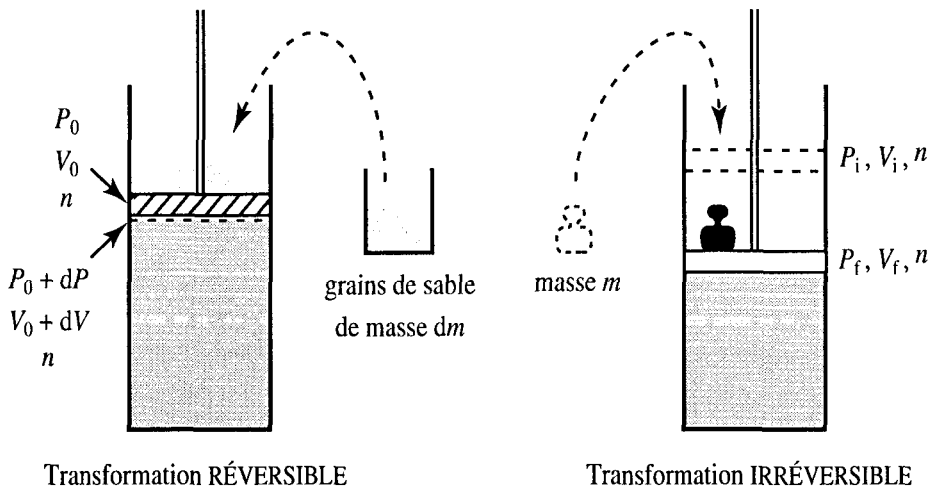


FIGURE 1.2 - TRANSFORMATION RÉVERSIBLE / IRRÉVERSIBLE

Lorsqu'on ajoute 1 grain de sable de masse dm , la variation des variables d'état est infinitésimale : $P_1 = P_0 + dP$, $V_1 = V_0 + dV$. Les valeurs des variables d'état de deux états successifs sont très proches l'une de l'autre : $P_1 \approx P_0$ et $V_1 \approx V_0$. Si l'on enlève la masse dm , le système retourne à l'état initial : le processus de compression est **réversible**.

Par contre si l'on met une masse m sur le piston, il se déplace brusquement d'une distance l en une seule étape. Les valeurs des variables d'état sont très différentes pour l'état initial et l'état final :

$$\Delta P = P_f - P_i \gg 0$$

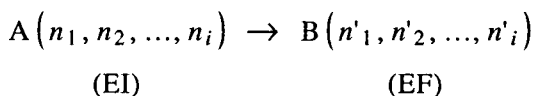
$$\Delta V = V_i - V_f \ll 0$$

La compression du système gazeux est, dans ce cas, un processus **irréversible**.

1.5 TRANSFORMATION CHIMIQUE

1.5.1 SYSTÈME CHIMIQUE

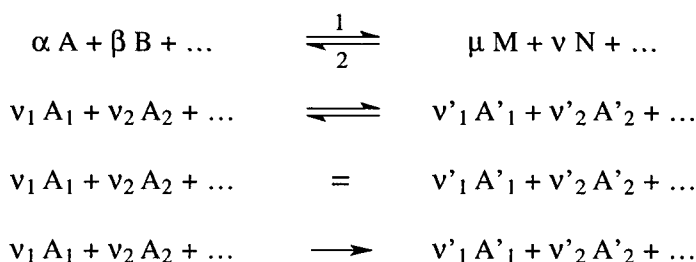
Un système chimique est un ensemble de n constituants (substances) chimiques qui peut évoluer par une ou plusieurs réactions chimiques. Une **réaction chimique** est une transformation qui conduit le système chimique considéré d'un état initial (EI) à un état final (EF) et au cours de laquelle un ensemble de substances prises dans des conditions données est transformé en un ensemble de substances de composition chimique différente :



La réaction chimique traduit donc, à un niveau macroscopique, le chemin réactionnel au cours duquel la composition du système initial est modifiée par **réarrangement atomique au sein de la matière** avec **rupture** et **création de liaisons chimiques**. La quantité de certains constituants diminue et celle d'autres augmente. Ceux dont la quantité augmente sont appelés **produits** et ceux dont la quantité diminue sont appelés **réactifs**.

Équation de réaction

Différentes formes sont proposées pour l'écriture de l'équation d'une réaction chimique :



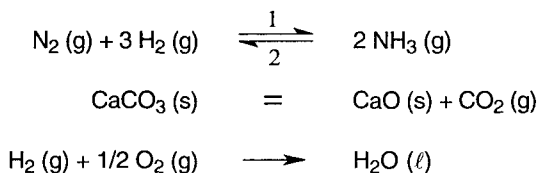
La double flèche ($\rightleftharpoons$) ou le signe égal (=) indique que la réaction peut avoir lieu dans le sens direct (sens 1 : évolution de gauche à droite) ou dans le sens inverse (sens 2 : évolution de droite à gauche). *Lorsque la réaction évolue dans le sens direct, les composés chimiques situés dans le membre de gauche de l'équation de réaction sont les réactifs et ceux placés dans le membre de droite sont les produits. Et réciproquement lorsque la réaction évolue dans le sens inverse.*

Le système chimique peut évoluer dans un sens ou dans l'autre, et ce jusqu'à l'état final. Une fois celui-ci atteint, les paramètres chimiques et physiques définissant le système restent invariables avec le temps.

L'étude de la réaction chimique se fait conventionnellement en calculant les grandeurs de réaction dans le sens direct (sens 1 : $\longrightarrow$).

Dans le cas d'une réaction équilibrée, l'état final du système chimique comprend à la fois les produits et les réactifs initiaux. Dans le cas d'une réaction totale qui progresse jusqu'à l'épuisement complet d'un ou plusieurs réactifs, la double flèche ($\rightleftharpoons$) ou le signe égal (=) sont remplacés par une simple flèche ($\longrightarrow$).

Exemple 1.3



Écriture algébrique d'une équation de réaction

On peut mettre une équation de réaction sous forme algébrique en convenant d'attribuer un signe négatif aux réactifs et un signe positif aux produits :

$$-v_1 A_1 - v_2 A_2 - \dots + v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots = 0$$

ce qui conduit à l'écriture simplifiée :

$$\sum_i v_i A_i = 0 \quad (1.1)$$

avec : A_i : constituant du système participant à la réaction ; $1 \leq i \leq n$

v_i : coefficient stœchiométrique algébrique affecté à A_i

$v_i > 0$ **pour les produits**

$v_i < 0$ **pour les réactifs**

Remarque

Les grandeurs thermodynamiques dépendent de l'état physique des constituants chimiques. Il est donc nécessaire de préciser l'état physique de chaque substance dans l'écriture de la réaction. Nous utiliserons :

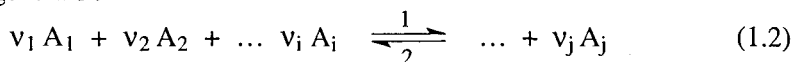
g : pour l'état gazeux, ℓ : pour l'état liquide

s : pour l'état solide, aq : pour une solution aqueuse

1.5.2 LES VARIABLES D'AVANCEMENT DE RÉACTION

1.5.2.1 Avancement de réaction : Variable de DE DONDER

Soit la réaction générale :



Quantités (mol)

à $t = 0$: $n_0(1)$ $n_0(2)$ $n_0(i)$ $n_0(j)$

à l'instant t : $n_t(1)$ $n_t(2)$ $n_t(i)$ $n_t(j)$

Lorsque la réaction a lieu, les quantités de réactifs disparus et de produits apparus à l'instant t sont dans le même rapport que les coefficients stœchiométriques algébriques :

$$\frac{n_t(1) - n_0(1)}{v_1} = \frac{n_t(2) - n_0(2)}{v_2} = \dots = \frac{n_t(i) - n_0(i)}{v_i} = \dots = \frac{n_t(j) - n_0(j)}{v_j}$$

avec : $v_i > 0$ pour les produits

$v_i < 0$ pour les réactifs.

Ce rapport constant et homogène à une quantité de matière est, par définition, l'**avancement de réaction** à l'instant t , noté ξ (ksi). Cette grandeur, appelée aussi **variable de de Donder**, est une **variable extensive** qui s'exprime, de manière générale, par la formule suivante :

$$\xi = \frac{n_t(i) - n_0(i)}{v_i} \quad (\text{mol}) \quad (1.3)$$

et sous forme différentielle :

$$d\xi = \frac{dn_t(i)}{v_i} \quad (1.4)$$

⇒ ξ peut prendre les valeurs suivantes :

$\xi = 0$ mol à l'instant initial ($t = 0$)

$\xi > 0$ pour une réaction évoluant dans le sens direct

$\xi < 0$ pour une réaction évoluant dans le sens inverse

$\xi = 1$ mol : avancement unité ; la variation du nombre de moles de chaque constituant est égale à la valeur algébrique de son coefficient stœchiométrique.

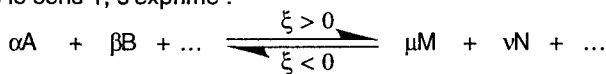
La définition de ξ étant liée uniquement à la composition chimique du système étudié, elle permet d'exprimer la quantité de matière d'un constituant actif (n_i) à l'instant t :

$$n_{t(i)} = n_{0(i)} + v_i \xi(t) \quad (1.5)$$

et de calculer $n_{t(i)}$, $n_{0(i)}$ étant généralement connu.

Exemple 1.4

Soit la réaction générale ci-dessous. La composition chimique du système, à l'instant t et pour un avancement ξ dans le sens 1, s'exprime :



Quantités (mol)

à t initial ($t = 0$) :	a	b	m	n
à l'instant t : Variations	$-\alpha\xi$	$-\beta\xi$	$+\mu\xi$	$+\nu\xi$
Bilan	$a - \alpha\xi$	$b - \beta\xi$	$m + \mu\xi$	$n + \nu\xi$

Exemple 1.5

Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac. La quantité de matière de N_2 (g) étant égale à 0,5 mol à la fin de la réaction, déterminer l'avancement de réaction ξ_f .

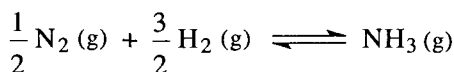


Quantités (mol)

à $t = 0$ (EI) :	1	4	0
à l'instant t :	$1 - \xi$	$4 - 3\xi$	2ξ
à l'instant t_f (EF) :	$1 - \xi_f$	$4 - 3\xi_f$	$2\xi_f$
$1 - \xi_f = 0,5 \text{ mol} \Rightarrow \xi_f = 0,5 \text{ mol}$			
Variations :	$-0,5$	$-1,5$	1
n_f (EF) :	0,5	2,5	1

Remarque

La valeur de ξ dépend de l'écriture de l'équation de réaction, autrement dit des valeurs choisies pour les coefficients stœchiométriques. Reprenons l'équation de réaction de l'exemple 1.5 avec des coefficients différents :



A la fin de la réaction ($t = t_f$) : $n = 0,5 = 1 - (1/2) \xi_f$

La valeur de ξ_f serait donc : $\xi_f = \frac{0,5 - 1}{-1/2} = 1 \text{ mol}$.

Dans le cas d'une réaction totale, l'avancement de réaction $\xi = \xi_{\max}$ est déterminé par le nombre de moles du réactif en défaut A_d . La réaction avance jusqu'à l'épuisement total de n_d (nombre de moles de A_d).

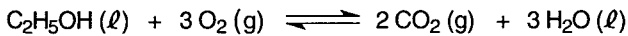
L'équation 1.5 s'écrit dans ce cas :

$$0 = n_{0(d)} + \nu_d \xi_{\max}$$

$$\text{d'où : } \xi_{\max} = - \frac{n_{0(d)}}{\nu_d} \quad (1.6)$$

Exemple 1.6

La combustion de l'éthanol est une réaction totale. On brûle 0,1 litre (1,71 moles) d'éthanol pur dans 6 moles d'oxygène dans une enceinte fermée. Quelle est la composition chimique à la fin de réaction ?

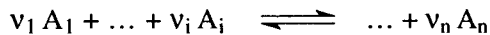


Quantités (mol)

EI :	1,71	6	0	0
EF :	$1,71 - \xi_f$	$6 - 3\xi_f$	$2\xi_f$	$3\xi_f$
$\xi_{\text{final}} = \xi_{\text{max}} = 1,71 \text{ mol}$				
EF :	0	0,87	3,42	5,13

1.5.2.2 Taux de conversion τ d'un réactif

C'est la fraction d'un réactif qui a réagi à l'instant t de la réaction. Soit la réaction générale :



$$\tau_i = \frac{n_{0(i)} - n_{t(i)}}{n_{0(i)}} \quad (\text{sans dimension}) \quad (1.7)$$

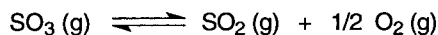
τ_i est le plus souvent exprimé en pourcentage ($\tau_i \%$) : $\tau_i \% = 100 \tau_i$

1.5.2.3 Degré (ou coefficient) de dissociation α d'un réactif

Lorsque la réaction chimique est accompagnée d'une décomposition d'un réactif A_i , le taux de conversion, noté α_i , prend le nom de *degré de dissociation*.

Exemple 1.7

On introduit une mole de trioxyde de soufre $\text{SO}_3(\text{g})$ dans un récipient de volume constant et vide d'air. La pression initiale est P_0 . Le gaz SO_3 se dissocie, à température T constante, selon la réaction :



a. Exprimer la pression totale P en fonction du degré (coefficient) de dissociation α de SO_3 .

b. Calculer la valeur de la pression totale P dans le récipient pour $\alpha = 0,1$; $0,3$ et $0,6$

1. en fonction de la pression initiale P_0 .

2. pour $P_0 = 1,2 \text{ bar}$.

a. $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$

Pressions partielles

EI ($t = 0$) :	1,71	0	0	P totale P_0
variation (due à la réaction) :	$-\alpha P_0$	$+\alpha P_0$	$+0,5 \alpha P_0$	
EF (instant final t_f) :	$(1 - \alpha) P_0$	αP_0	$0,5 \alpha P_0$	$(1 + 0,5 \alpha) P_0$

b. $P = (1 + 0,5 \alpha) P_0$

$\alpha = 0,1$ $\alpha = 0,3$ $\alpha = 0,6$

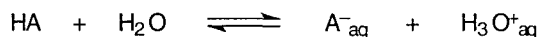
1. P : $1,05 P_0$ $1,15 P_0$ $1,3 P_0$

2. P (bar) : 1,10 1,30 1,56

Dans le cas d'une ionisation d'un réactif A_i , le degré de dissociation est appelé **degré (ou coefficient) d'ionisation** du réactif A_i .

Exemple 1.8

Ionisation d'un acide faible dans l'eau :



Quantités (mol)

$t = 0$ (EI) :	n_0	solvant	0	0
$t_f = t_{\text{eq}}$ (EF) :	$n_0 - \alpha n_0$	solvant	αn_0	αn_0

$$\alpha = \frac{n_0(\text{HA}) - n_{\text{eq}}(\text{HA})}{n_0(\text{HA})}$$

soit :

$$\alpha = \frac{([\text{HA}]_0 - [\text{HA}]_{\text{eq}}) V}{[\text{HA}]_0 V} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_0}$$

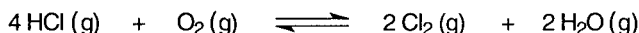
1.5.2.3 Rendement r d'un produit

Le rendement d'une réaction est défini par rapport à un produit donné (A_j) :

$$r_{(A_j)} = \frac{\text{nombre de moles de } A_j \text{ formées}}{\text{nombre de moles de } A_j \text{ formées pour la réaction totale}}$$

Exemple 1.9

Soit l'équilibre de Deacon, permettant, selon les conditions expérimentales, de transformer le chlorure d'hydrogène en dichlore ou inversement :



Quantités (mol)

à $t = 0$ (EI) :	n_0	n_0	0	0
------------------	-------	-------	---	---

à l'instant t_f (EF) :

$\Rightarrow$ en fonction de ξ :	$n_0 - 4\xi$	$n_0 - \xi$	2ξ	2ξ
--------------------------------------	--------------	-------------	--------	--------

$\Rightarrow$ si réaction totale

avec HCl en défaut :	0	$\frac{3n_0}{4}$	$\frac{n_0}{2}$	$\frac{n_0}{2}$
----------------------	---	------------------	-----------------	-----------------

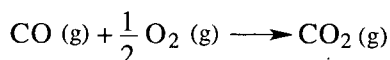
Rendement en Cl_2 :

$$\frac{2\xi}{n_0/2} = \frac{4\xi}{n_0}$$

1.5.3 RÉACTION STANDARD

La réaction standard est une réaction *monotherme quasi-statique* ($\equiv$ isotherme) *supposée totale* pour laquelle les réactifs et les produits sont pris isolément dans un état standard à la température T ($\equiv T_{\text{ext}}$ à chaque moment) et avec des quantités de matière initiales égales aux coefficients stœchiométriques (ce qui implique $\xi_f = 1$ mol).

Soit la réaction de formation de $\text{CO}_2(\text{g})$ par combustion de $\text{CO}(\text{g})$:



EI : 1 mole de $\text{CO}(\text{g})$ sous $P_{\text{CO}} = P^0 = 1 \text{ bar}$
 + 0,5 mole de $\text{O}_2(\text{g})$ sous $P_{\text{O}_2} = P^0 = 1 \text{ bar}$

EF : 1 mole de $\text{CO}_2(\text{g})$ sous $P_{\text{CO}_2} = P^0 = 1 \text{ bar}$

On constate que **la réaction standard n'a pas de réalité chimique**. C'est une réaction *hypothétique*. Son intérêt est de pouvoir calculer les grandeurs de réaction associées à partir des données contenues dans les tables thermodynamiques.

1.6 GRANDEUR MOLAIRE

1.6.1 DÉFINITION

Soit une grandeur extensive Z relative à un système chimique homogène. Le mot **molaire** associé à la grandeur Z signifie *divisé par la quantité de matière n (moles)*. **La grandeur molaire Z_m est donc une grandeur spécifique (ou réduite) relative à une mole** ($6,023 \cdot 10^{23}$ particules, molécules, atomes, ions) **de matière**.

Considérons un système chimique constitué de n moles d'un corps pur dans une phase homogène. Ce système est caractérisé par des grandeurs extensives comme le volume, la masse, etc., des grandeurs réduites comme la masse volumique, la concentration molaire, etc. et des fonctions d'état. Soit par exemple V , le volume total à T et P constantes et V_m le volume d'une mole du corps considéré aux mêmes conditions de T et P . Le volume V est une grandeur extensive, donc on a :

$$V_{T,P} = n V_{m(T,P)}$$

soit :

$$V_{m(T,P)} = \frac{V_{T,P}}{n}$$

Le volume molaire V_m de l'eau est, par exemple, $18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 4°C ($277,15 \text{ K}$) et sous $P = 1 \text{ bar}$; sa masse molaire $M(\text{H}_2\text{O})$ est $18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'une manière générale, lorsque Z est une grandeur extensive ou une fonction d'état extensive relative à un système chimique homogène (corps pur), la valeur de Z est reliée à Z_m par :

$$Z = n Z_m$$

Cette relation est également valable dans le cas des mélanges idéalisés pour lesquels les interactions entre particules sont négligeables :

$$Z = \sum_i n_i Z_{m,i} \quad (1.8)$$

Ainsi le volume molaire d'un gaz parfait à 273,15 K et sous $P = 1$ atmosphère étant 22,4 litres le volume total d'un mélange parfait de différents gaz parfaits dans les mêmes conditions sera :

$$V = n V_m = 22,4 n$$

avec n le nombre total de moles de gaz contenu dans le mélange.

Cette propriété d'additivité des volumes molaires est aussi vraie pour un mélange idéal de solutions idéalisées. Elle n'est par contre plus valable pour un mélange réel, ce qui nous amène à définir une nouvelle grandeur : la *grandeur molaire partielle*.

1.6.2 GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES

Soit Z une grandeur extensive relative à un système chimique homogène comprenant plusieurs constituants :

$$Z = f(P, T, n_i)$$

La différentielle totale de cette fonction pour une transformation infinitésimale s'écrit :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

Le dernier terme de cette équation :

$$z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (1.9)$$

est, par définition, la **grandeur molaire partielle** relative au constituant A_i . La différentielle de Z (en fonction des variables de Gibbs) prend donc la forme suivante :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i z_i dn_i \quad (1.10)$$

Pour une transformation isotherme et isobare, nous obtenons :

$$dZ_{P, T} = \sum_i z_i dn_i \quad (1.11)$$

La *grandeur molaire partielle* $z_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$ représente donc la variation de la grandeur Z relative à un système étendu lorsque la quantité du constituant A_i est augmentée d'une mole.

La grandeur Z dépend ainsi de toutes les quantités n_i des différents constituants A_i :

$$Z = \sum_i n_i z_i \quad (1.12)$$

Exemple 1.9

Le volume molaire d'éthanol pur V_m (éthanol) est $58,4 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 20°C sous $P^0 = 1 \text{ bar}$. Le volume occupé par 92 g (ou 2 moles) d'éthanol sera :

$$V = 2 V_m(\text{éth}) = 116,8 \text{ mL}$$

Considérons maintenant un mélange eau-éthanol avec une fraction molaire en éthanol $x_{\text{éth}} = 0,65$. Si on ajoute 1 mole d'éthanol pur à un grand volume (de façon à ce que la variation de la composition chimique du mélange soit négligeable), le volume total augmente de $52,2 \text{ mL}$ et non de $58,4 \text{ mL}$:

$$V_{m, \text{partiel}}(\text{éthanol}) = \left(\frac{dV_{\text{total}}}{dn_{\text{éth}}} \right)_{n_j \neq n_{\text{éthanol}}} \approx \frac{\Delta V_{\text{mesuré}}}{1} = 52,2 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On constate donc que le volume molaire de l'éthanol et le volume molaire partiel de l'éthanol dans un mélange eau-éthanol sont différents. Cette différence est due à la différence des forces d'interactions dans l'éthanol pur (interactions moléculaires éthanol-éthanol) et dans le mélange (interactions moléculaires éthanol-eau), c'est-à-dire au caractère non idéal du mélange.

Développons cet exemple. Les volumes molaires de l'eau et d'éthanol sont respectivement $18 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $58,4 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 20°C ($P = P^0 = 1 \text{ bar}$). Lorsque l'on mélange 1 mole d'eau avec 1 mole d'éthanol, le volume total du mélange obtenu est égal à $75,2 \text{ mL}$. S'il y avait additivité des volumes molaires, le volume total du mélange serait :

$$V_{\text{tot}} = V_m(\text{eau}) + V_m(\text{éth}) = 18 + 58,4 = 76,4 \text{ mL}$$

On constate donc qu'il y a une contraction de volume dans le mélange. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'interactions moléculaires entre les molécules d'eau et d'éthanol dans le mélange. L'une de ces interactions est l'attraction dipôle-dipôle conduisant à la formation de liaisons hydrogène.

La contraction de volume est dans ce cas de $1,20 \text{ mL}$, soit $1,6\%$ du volume total. Dans le cas d'un mélange équimolaire eau-méthanol, la contraction en volume serait voisine de 4% .

Ainsi, dans les mélanges réels, les volumes molaires partiels sont-ils différents des volumes molaires des corps pris à l'état pur.

C'est ce qu'illustre finalement la figure 1.3 sur laquelle on a représenté le volume molaire d'un mélange eau-éthanol en fonction de la fraction molaire de chaque constituant. Le volume molaire réel du mélange (volume du mélange par mole de mélange) est défini par :

$$V_{m, \text{mélange réel}} = x_{\text{eau}} V_{m, \text{partiel}}(\text{eau}) + x_{\text{éthanol}} V_{m, \text{partiel}}(\text{éthanol})$$

Il est bien différent du volume molaire du même mélange idéal :

$$V_{m, \text{mélange idéal}} = x_{\text{eau}} V_m(\text{eau}) + x_{\text{éthanol}} V_m(\text{éthanol})$$

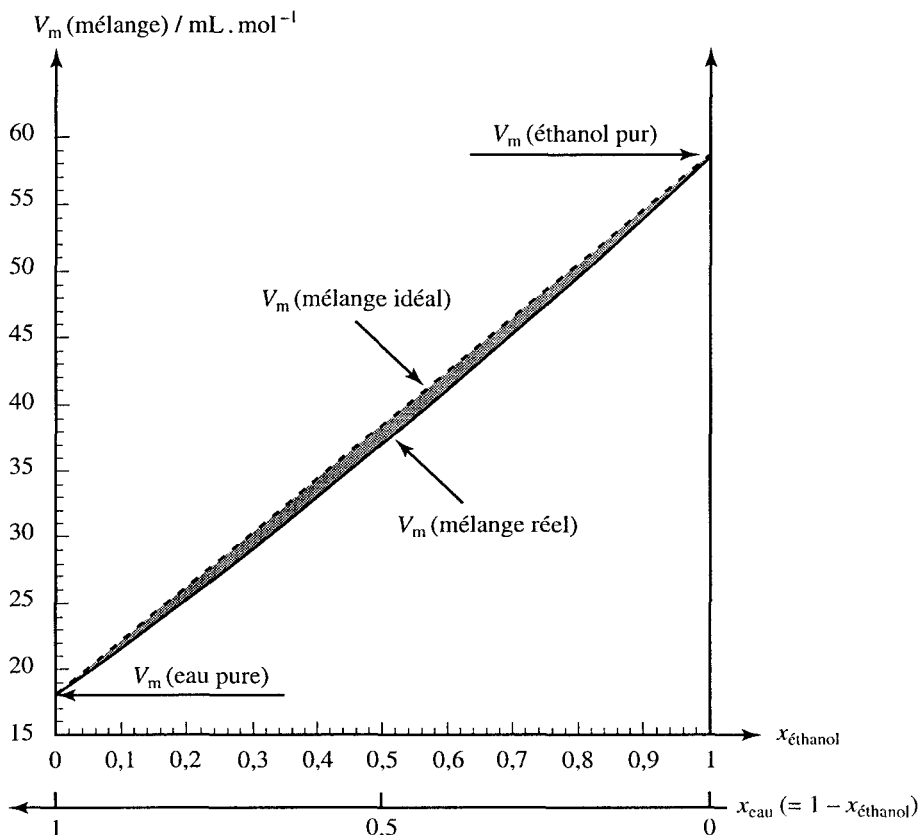


FIGURE 1.3 - VARIATION DE VOLUME MOLAIRE D'UN MÉLANGE EAU-ÉTHANOL EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE

1.7 GRANDEUR DE RÉACTION

1.7.1 DÉFINITION

Considérons maintenant la grandeur extensive Z exprimée en fonction des variables de de Donder (P, T, ξ) :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi_i} \right)_{P, T} d\xi_i \quad (1.12)$$

On définit par $\Delta_r Z$:

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{P, T} \quad (1.13)$$

une grandeur appelée **grandeur de réaction**, l'opérateur de Lewis Δ_r étant un opérateur de dérivation partielle de Z par rapport à l'avancement ξ , à P et T constantes.

Reprenons l'expression de cette même grandeur Z en fonction des variables de Gibbs et posons dans l'équation (1.10) :

$$dn_i = v_i d\xi \quad (1.14)$$

il vient :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i (v_i z_i) d\xi \quad (1.15)$$

soit par identification des équations (1.12) et (1.15) :

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \sum_i v_i z_i \quad (1.16a)$$

z_i représentant la grandeur molaire partielle relative à la grandeur Z .

Dans le cas d'un système chimique idéalisé, on assimile z_i à $Z_{m,i}$ (grandeur molaire du constituant A_i pur) et par conséquent :

$$\Delta_r Z = \sum_i v_i Z_{m,i} \quad (1.16b)$$

Remarque

$\Delta_r Z$ est une grandeur **intensive** molaire car c'est une somme de grandeurs molaires partielles, c'est-à-dire de grandeurs intensives.

$\Delta_r Z$ s'exprime en unité de Z par unité d'avancement, soit en unité de Z par mol d'avancement de la réaction (car l'avancement est homogène à la quantité de matière).

1.7.2 INTERPRÉTATION D'UNE GRANDEUR DE RÉACTION

1.7.2.1 Cas général

Pour toute grandeur extensive Z , la différentielle totale dZ associée à une transformation infinitésimale s'écrit :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi$$

Intéressons nous au cas d'une transformation effectuée à T et P constantes :

$$dZ = \Delta_r Z d\xi$$

Et donc pour une évolution réelle du système entre un état initial A et un état final B :

$$\Delta Z = Z_B - Z_A = \int_{\xi_A}^{\xi_B} \Delta_r Z d\xi \quad (1.17)$$

Dans le cas le plus général, $\Delta_r Z$ dépend, comme les grandeurs molaires partielles, de l'avancement ξ . Par conséquent :

$$\Delta Z = Z_B - Z_A \neq \Delta_r Z (\xi_B - \xi_A) \text{ car } \Delta_r Z = f(\xi) \quad (1.18)$$

Si ΔZ représente bien la variation réelle de la fonction Z entre deux états du système, $\Delta_r Z$ est une *grandeur instantanée* ou *locale* qui dépend du point d'avancement où elle est calculée. Elle est égale à la tangente à la courbe $Z = f(\xi)$ en tout point d'avancement ξ (fig. 1.4) mais elle n'est en aucun cas assimilable à une variation réelle de Z . Ainsi pour la fonction enthalpie libre G (que l'on définira par la suite, voir chap. 5) :

$$\Delta G \neq \Delta_r G (\xi_B - \xi_A)$$

Cette propriété nous permettra de définir un critère d'évolution spontanée pour un système chimique donné.

En valeur numérique et en tout point i d'avancement ξ_i :

$$\Delta_r Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \frac{dZ}{d\xi} = \tan \alpha \neq \frac{Z_i - Z_A}{\xi_i - \xi_A} = \tan \beta$$

par contre

$$\Delta Z_{A \rightarrow i} = Z_i - Z_A$$

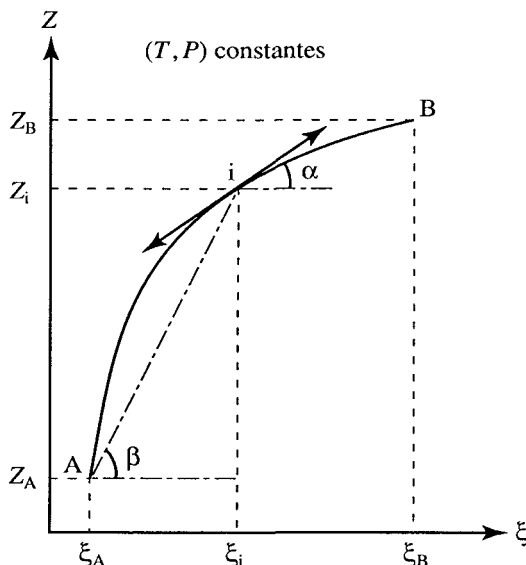


FIGURE 1.4 - VARIATION D'UNE FONCTION EXTENSIVE Z EN FONCTION DE L'AVANCEMENT ξ

1.7.2.2 Grandeurs de réaction standard

Dans les conditions standard, la relation (1.17) devient :

$$\Delta Z^0 = Z_B^0 - Z_A^0 = \int_{\xi_A}^{\xi_B} \Delta_r Z^0 d\xi \quad (1.19)$$

$\Delta_r Z^0$ ne dépend que de la température et pas de l'avancement ξ . Par conséquent :

$$\Delta Z^0 = Z_B^0 - Z_A^0 = \Delta_r Z^0 (\xi_B - \xi_A) \quad (1.20)$$

Ainsi pour toute fonction extensive Z^0 , la grandeur de réaction standard associée $\Delta_r Z^0$ est égale à la variation de cette fonction par mol d'avancement de la réaction (voir fig. 1.5). En valeur numérique et en tout point i d'avancement ξ_i :

$$\Delta_r Z^0_i = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \frac{dZ^0}{d\xi} = \tan \alpha = \frac{Z^0_i - Z^0_A}{\xi_i - \xi_A}$$

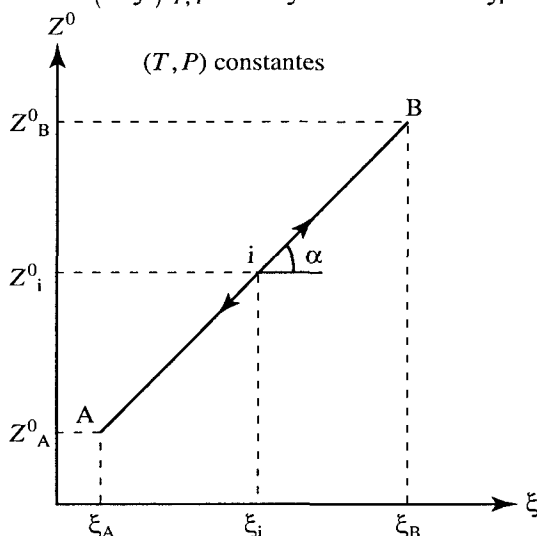


FIGURE 1.5 - VARIATION D'UNE FONCTION EXTENSIVE Z^0
EN FONCTION DE L'AVANCEMENT ξ

La fonction Z^0 étant une fonction standard, elle se rapporte le plus souvent à un état fictif du système étudié.

Remarque

Pour la fonction enthalpie H (que l'on définira par la suite, voir chap. 2) on écrira avec une bonne approximation (pour les systèmes idéaux gazeux et condensés, et aussi le plus souvent pour les systèmes réels) et on admettra :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0 \quad \text{indépendant de } \xi$$

L'enthalpie de réaction représente donc la variation d'enthalpie par mol d'avancement de la réaction (dans le cas d'une réaction). Elle est identique à l'enthalpie standard de réaction. Pour un avancement ξ :

$$\Delta H = H(\xi) - H(\xi = 0) = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi = \Delta_r H \xi \approx \Delta_r H^0 \xi$$

Soit :

$$\frac{\Delta H}{\xi} = \Delta_r H \approx \Delta_r H^0$$

ou encore :

$$\Delta H = \Delta_r H \xi \approx \Delta_r H^0 \xi \quad (1.21)$$

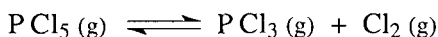
EXERCICES

Unités

- 1.1** Démontrer que le travail mécanique $P dV$ s'exprime en unité d'énergie.
- 1.2** Sachant que le volume molaire des gaz parfaits est de $22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les conditions normales de température et de pression, calculer la valeur de la constante des gaz parfaits R :
- a** - dans le **Système International** (SI) d'unité
 - b** - en $\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - c** - en $\text{L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Variables d'état

- 1.3** On dissout une mole de NaCl dans un litre d'eau. Le volume de la solution finale obtenue est 1017 cm^3 . Evaluer :
- a** - la concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (molarité) du chlorure de sodium,
 - b** - la masse de la solution finale,
 - c** - la concentration en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (molalité) du chlorure de sodium.
- 1.4** Calculer la concentration molaire d'une solution aqueuse de HCl contenant 37% d'acide dont la densité est égale à 1,18.
- 1.5** 2,48 g d'urée $\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{NH}_2$ solide sont dissous dans 100 cm^3 d'eau. En supposant que le volume reste inchangé, calculer :
- a** - la fraction molaire de chaque constituant de la solution,
 - b** - la molarité (ou la concentration molaire) de l'urée,
 - c** - la molalité (ou la concentration molale) de l'urée.
- 1.6** On considère la réaction de dissociation :



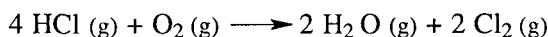
On place une mole de PCl_5 dans un récipient de volume constant à la température T .

La pression initiale à cette température est P_0 . Après déclenchement de la réaction, la pression à l'intérieur du récipient monte et se stabilise à la valeur $P = 1,4 P_0$.

Calculer :

- a - l'avancement ξ de la réaction,
- b - le degré de dissociation α du PCl_5 ,
- c - la composition chimique en nombre de moles du système à l'état final.

1.7 Soit la réaction :



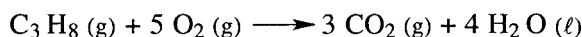
réalisée à 120 °C.

On mélange 160 g de dioxygène et 182,5 g de HCl dans un réacteur de 100 L vidé de tout gaz.

- a - Calculer la pression totale au début de la réaction.
- b - On constate que 36 g de $\text{H}_2 \text{O}$ sont formés à la fin de réaction.
 1. Quel est l'avancement ξ de la réaction ?
 2. Quel est le taux de conversion de HCl ?
 3. Calculer :
 - la quantité de matière
 - la fraction molaire
 - la pression partielle
 - la concentration molaire
 de chaque gaz contenu dans le réacteur à la fin de réaction.

Grandeurs de réaction

1.8 Soit la réaction de combustion du propane (réaction totale) :



Une masse m de propane est brûlée en présence d'oxygène en excès. La masse d'eau formée par la réaction est :

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 108 \text{ g}$$

- a - Quel est l'avancement de la réaction ?
- b - Soit Z une grandeur extensive relative à cette réaction et Z_i la grandeur molaire relative au constituant A_i à 298 K.

A_i	$\text{C}_3 \text{H}_8 \text{(g)}$	$\text{O}_2 \text{(g)}$	$\text{CO}_2 \text{(g)}$	$\text{H}_2 \text{O (l)}$
$Z_i (298)$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	- 103,9	0,0	- 393,1	- 285,6

Calculer, en considérant le système chimique idéal :

1. la grandeur de réaction $\Delta_r Z_{298}$,
2. la variation de la grandeur Z (ΔZ_{298}).

ÉLÉMENTS DE RÉPONSE

1.1 $W = P dV$

$$\equiv \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \equiv \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^3 \equiv \text{N} \cdot \text{m} \equiv \text{joule}$$

1.2 a - $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

b - $0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

c - $0,083 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1.3 a - $0,98 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b - $1,058 \text{ kg}$

c - $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

1.4 $11,96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1.5 a - $x_{\text{urée}} = 7,2 \cdot 10^{-3}$ $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,993$

b - $C_{\text{urée}} \approx 0,41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c - $C_{\text{urée}} = 0,41 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

1.6 a - $\xi = 0,4 \text{ mol}$

b - $\alpha = 0,4$

c - $n_{\text{PCl}_2} = 0,6 \text{ mol}$ $n_{\text{PCl}_2} = n_{\text{PCl}_2} = 0,4 \text{ mol}$

1.7 a - $P_0 = 3,26 \text{ bar}$

b - 1. $\xi = 1 \text{ mol}$

2. $\tau = 0,80$ (ou 80%)

3. $n_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol}$ $n_{\text{O}_2} = 4 \text{ mol}$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ mol}$

$x_{\text{HCl}} = 0,11$ $x_{\text{O}_2} = 0,44$ $x_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{Cl}_2} = 0,22$

$P_{\text{HCl}} = 0,32 \text{ bar}$ $P_{\text{O}_2} = 1,29 \text{ bar}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{Cl}_2} = 0,65 \text{ bar}$

$C_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $C_{\text{O}_2} = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Cl}_2} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1.8 a - $\xi = 1,5 \text{ mol}$

b - 1. $\Delta_r Z_{298} = \sum_i \nu_i Z_i = -2217,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. $\Delta Z_{298} = -3326,5 \text{ kJ}$

CHAPITRE 2

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

ÉNERGIE INTERNE ET ENTHALPIE

APPLICATION AUX TRANSFORMATIONS THERMOMÉCANIQUES

2.1 CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

On appelle **principe** une affirmation qui n'est contredite par aucun fait expérimental dans un domaine de validité reconnu et qui permet d'interpréter et d'évaluer les phénomènes réels.

Le *premier principe de la thermodynamique*, encore appelé **principe de conservation de l'énergie** peut s'exprimer de plusieurs façons. En effet toutes ses formulations, faites selon le système et la transformation considérés, sont équivalentes et sont liées au **caractère conservatif de l'énergie**. Un premier énoncé est le suivant :

*L'énergie se conserve : elle ne peut être ni créée, ni détruite,
elle ne peut que se transformer.*

Les différentes formes d'énergie telles que l'énergie thermique (chaleur), l'énergie électrique, l'énergie mécanique, l'énergie chimique, l'énergie rayonnante, l'énergie nucléaire, etc. peuvent se convertir l'une en l'autre.

En apparence, une centrale électrique produit de l'énergie électrique, un moteur électrique produit de l'énergie mécanique, une réaction chimique exothermique produit de la chaleur, etc, mais une ampoule ou un électrolyseur consomme de l'énergie électrique, une réaction chimique endothermique consomme de la chaleur et un muscle de l'énergie chimique. En fait, une centrale électrique, un réacteur chimique, une pile, un muscle, etc. ne sont que des **convertisseurs d'énergie** qui **ne créent, ni ne détruisent** mais **transforment** une forme d'énergie en une autre (Tableau 2.1).

Cette expression qui affirme que l'énergie se transforme tout en se conservant, conduit à une seconde formulation du premier principe :

Il existe une équivalence entre les différentes formes d'énergie

D'après cette formulation, la quantité d'énergie disparue sous une forme est égale à la quantité d'énergie apparue sous une ou plusieurs autres formes, lorsque celles-ci sont exprimées avec la même unité : le joule (J) en unité SI.

TABLEAU 2.1 - QUELQUES CONVERTISSEURS D'ÉNERGIE

Energie : forme A	Convertisseur	Energie : forme B
potentielle	centrale électrique	électrique
électrique	moteur électrique	mécanique
électrique	lampe	rayonnante
électrique	électrolyseur	chimique
thermique	réaction chim. endoth.	chimique ou (mécanique)
chimique	réaction chim. exoth.	thermique
chimique	pile	électrique
chimique	muscle	mécanique

Exemple 2.1

Soit une résistance plongeant dans une quantité d'eau enfermée dans un système isolé. Lorsque la résistance est traversée pendant t secondes par un courant de I ampères sous une différence de potentiel ΔE volts (fig. 2.1), l'énergie électrique consommée sera égale au travail électrique effectué :

$$W = \Delta E I t = I^2 R t \text{ joule} \qquad \text{avec } R \text{ en ohm.}$$

Cette quantité d'énergie électrique transformée en énergie thermique augmente la température de l'eau et la quantité de chaleur reçue par le système vaut donc :

$$Q_v = C_v m_{(H_2O)} \Delta T = I^2 R t \qquad \text{avec } C_v \text{ en } J \cdot kg^{-1} \text{ et } m_{(H_2O)} \text{ en kg.}$$

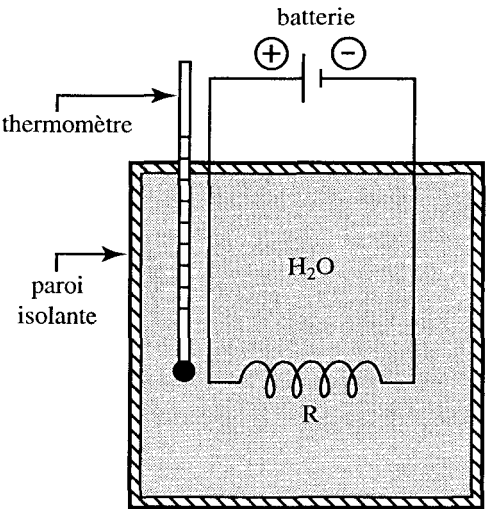


FIGURE 2.1 CONVERSION DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE EN ÉNERGIE THERMIQUE

La conversion masse-énergie constitue un exemple intéressant. En effet, la masse et l'énergie sont interconvertibles d'après la relation d'Einstein :

$$E = mc^2 \quad c : \text{vitesse de la lumière dans le vide}$$

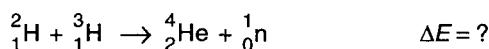
ou :

$$\Delta E = \Delta m c^2$$

Cette équation lie intimement l'énergie et la matière. D'où l'analogie faite entre le *principe de conservation de la matière* et le *principe de conservation de l'énergie*. Cette équivalence énergie-matière s'est d'ailleurs trouvée confirmée dans les réactions nucléaires (centrales nucléaires, fission nucléaire = bombe atomique ou fusion nucléaire = bombe à hydrogène).

Exercice d'application 2.1

Soit la réaction de fusion nucléaire :



Quelle est l'énergie libérée pour une mol d'avancement de cette réaction ?

Les masses atomiques molaires étant :

$$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) : \begin{array}{cccc} {}^1_0\text{n} & {}^2_1\text{H} & {}^3_1\text{H} & {}^4_2\text{He} \\ 1,0087 & 2,0135 & 3,0155 & 4,0015 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta E = \Delta mc^2 &= [(4,0015 + 1,0087) - (2,0135 + 3,0155)] \text{ g/mol} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{g}} (3 \cdot 10^8)^2 \\ &= 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} (9,1016) \text{ m}^2/\text{s}^{-2} \end{aligned}$$

soit :

$$\Delta E = -1,69 \cdot 10^9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La quantité d'énergie libérée pour 2,0 g de deutérium réagissant est énorme : 1,7 milliards de kJ ! D'où l'intérêt que présente la **maîtrise de l'énergie nucléaire**.

2.2 ÉNONCÉ DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le caractère non destructif de l'énergie et l'équivalence entre les différentes formes d'énergie nous permet de formuler le premier principe de la thermodynamique, par rapport à :

1. **l'univers** : *L'énergie de l'univers est constante*
2. **un système isolé** : *L'énergie d'un système isolé est constante*

Cette affirmation n'exclut bien sûr pas une transformation à l'intérieur du système isolé (ex. : bombe calorimétrique).

3. un **système non-isolé** : l'énergie d'un système non isolé peut varier par échange avec le milieu extérieur. La quantité d'énergie échangée (transformée) est la même mais de signe opposé suivant que l'on se réfère au système ou au milieu extérieur.

Si l'on considère que l'échange se fait seulement sous forme de chaleur (Q) et de travail mécanique (W), **l'énergie totale échangée** au cours de la transformation d'un système, d'un état initial (EI) à un état final (EF), sera égale à **leur somme algébrique ($Q + W$)**.

L'énergie totale ($Q+W$) échangée par un système au cours de son passage d'un état initial à un état final est indépendante de la manière dont la transformation est effectuée.

$\Rightarrow$ A cette énergie ($Q+W$) est associée la variation d'une FONCTION D'ETAT.

2.3 ÉCHANGES D'ÉNERGIE ENTRE LE SYSTÈME ET L'EXTÉRIEUR

Un système quelconque possède diverses formes d'énergie aux niveaux microscopique et macroscopique : énergie potentielle, cinétique, mécanique, thermique, électrique, magnétique, etc. Il peut, au cours d'une transformation, échanger cette énergie avec un autre système ou avec le milieu extérieur. L'échange peut s'effectuer sous forme de chaleur (énergie thermique), de travail (énergie mécanique ou électrique), de rayonnement, etc.

Dans le cas d'un système chimique, l'échange d'énergie se fait en général avec le milieu extérieur à température ambiante.

2.3.1 ÉNERGIE THERMIQUE OU CHALEUR, Q

Lorsqu'on met en contact deux corps (systèmes) s_1 et s_2 de température respectives T_1 et T_2 , leurs températures tendent à s'égaliser jusqu'à une valeur finale commune dite température d'équilibre T_e . Les corps s_1 et s_2 sont alors en équilibre thermique.

Au cours de cette opération, le corps chaud refroidit et le corps froid se réchauffe. En effet, un échange d'énergie a lieu entre les deux systèmes en contact : le refroidissement de s_2 est une manifestation de perte d'énergie au niveau microscopique. Par contre, le corps froid (s_1) gagne de l'énergie : l'énergie cinétique de ses constituants, au niveau microscopique, augmente.

$\Rightarrow$ La chaleur est une manifestation d'énergie.

Le transfert d'énergie thermique peut aussi se faire sans variation de température du système étudié : vaporisation, fusion, etc. Dans ces cas, il y a *changement d'état* et l'énergie échangée sert essentiellement à vaincre les forces de cohésion qui retiennent les molécules ou les atomes dans l'état condensé.

La quantité de chaleur échangée par un système peut être déterminée à partir des effets produits au cours de la transformation.

2.3.1.1 Transformation avec changement de température

Si l'on met en contact deux corps (deux systèmes s_1 et s_2) de masses m_1 et m_2 , aux températures respectives T_1 et T_2 ($T_2 > T_1$), la quantité élémentaire de chaleur δQ échangée par chaque corps lorsque la température varie de dT est proportionnelle à sa masse et à la variation élémentaire dT .

La quantité de chaleur δQ_1 gagnée par s_1 vaut :

$$\delta Q_1 = c_1 m_1 dT_1$$

et la quantité de chaleur δQ_2 perdue par s_2 vaut :

$$\delta Q_2 = c_2 m_2 dT_2 \quad \text{avec } \delta Q_2 = -\delta Q_1$$

Le coefficient de proportionnalité noté c (respectivement c_1 et c_2) est par définition la **chaleur massique**, c'est-à-dire la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'une masse de 1 kg du corps considéré. Elle s'exprime en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

La valeur de la chaleur massique traduit donc la chaleur échangée par un système. Elle est différente selon que la transformation est effectuée à pression constante ou à volume constant. On distinguera :

c_p : **chaleur massique à pression constante**

c_v : **chaleur massique à volume constant**

D'où les quantités élémentaires de chaleur échangées :

à T et P constantes : $\delta Q_1 = c_{p1} m_1 dT_1 = -\delta Q_2 = c_{p2} m_2 dT_2$

et à T et V constants : $\delta Q_1 = c_{v1} m_1 dT_1 = -\delta Q_2 = c_{v2} m_2 dT_2$

La quantité totale de chaleur Q_1 gagnée par s_1 au cours de la transformation s'écrit donc :

$$Q_1 = \sum \delta Q_1 = \int_{T_1}^{T_e} c_1 m_1 dT$$

Et la quantité totale de chaleur Q_2 perdue par s_2 vaut :

$$Q_2 = \sum \delta Q_2 = \int_{T_2}^{T_e} c_2 m_2 dT$$

De façon générale, les chaleurs massiques dépendent de la température. L'intégration des deux équations précédentes nécessite donc la connaissance des variations de c_1 et c_2 avec la température.

Dans de petits intervalles de température et dans de petits intervalles de température uniquement, on considèrera souvent que c_1 et c_2 sont constantes :

$$Q_1 = c_1 \int_{T_1}^{T_e} m_1 dT = m_1 c_1 (T_e - T_1) = m_1 c_1 \Delta T_1$$

$$Q_2 = c_2 \int_{T_2}^{T_c} m_2 dT = m_2 c_2 (T_c - T_2) = m_2 c_2 \Delta T_2 = -Q_1$$

Donc, plus généralement, la quantité de chaleur échangée par chaque système s'écrit ;

$$Q_i = m_i c_{p_i} \Delta T \quad (\text{joule, à } T \text{ et } P \text{ constantes})$$

$$\text{ou} \quad Q_i = m_i c_{v_i} \Delta T \quad (\text{joule, à } T \text{ et } V \text{ constants}) \quad (2.1)$$

avec $\Delta T = T_{\text{initiale}} - T_{\text{équilibre}}$

On remplace souvent, en chimie, la masse par la quantité de matière (nombre de moles). Les chaleurs massiques sont alors remplacées par les **capacités calorifiques molaires** C_p ou C_v , qui s'expriment en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La relation 2.1 devient :

$$Q_{p_i} = n_i C_{p_i} \Delta T$$

$$Q_{v_i} = n_i C_{v_i} \Delta T \quad (2.2)$$

avec n_i = nombre de moles du constituant A_i .

Remarque

Attention ! Il ne faut pas confondre la capacité calorifique d'un corps et sa capacité calorifique molaire :

C_p (ou C_v) : **capacité calorifique molaire** en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$Q = n_i C_p$ (ou $Q = n_i C_v$) : **capacité calorifique** en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

= Chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de la totalité d'un corps.

2.3.1.2 Chaleur de changement d'état

Pour certaines transformations, le transfert d'une quantité de chaleur à un corps pur ne provoque pas d'élévation de température. Par exemple, le glace à 0°C passe à l'état d'eau liquide tout en restant à 0°C .

La chaleur mise en jeu par mole du corps pur considéré lors d'un changement d'état physique est, par définition, la **chaleur latente** notée L . Elle exprime la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur pour transformer, à pression et température constantes, l'état physique d'une mole du corps pur considéré.

L_{fus} : chaleur latente de fusion (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

L_{vap} : chaleur latente de vaporisation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

L_{sub} : chaleur latente de sublimation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

La quantité de chaleur échangée à T et P constantes pour une quantité quelconque de matière s'écrit :

$$Q = n_i L_i \quad (2.3)$$

avec n_i , nombre de moles du corps A_i et L_i , chaleur latente du corps A_i .

2.3.2 ÉNERGIE MÉCANIQUE OU TRAVAIL, W

2.3.2.1 Définition

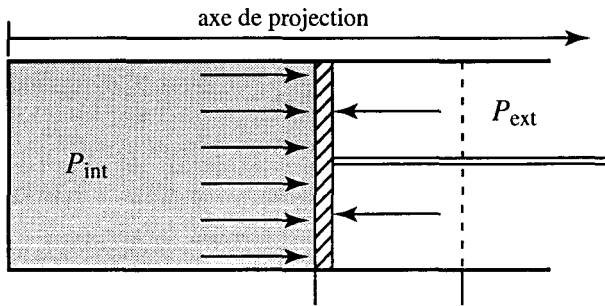
Le travail est, par définition, le produit scalaire du vecteur force par le vecteur déplacement. Le travail élémentaire échangé correspondant à un déplacement élémentaire $d\ell$ sera noté δW et non dW , de façon à bien indiquer que δW n'est pas égal à la variation élémentaire d'une fonction d'état (voir § 2.3.2.2.) :

$$\delta W = F \cdot d\ell \quad (2.4)$$

Lorsque la force F est colinéaire à $d\ell$ (F et $d\ell$ étant des grandeurs algébriques) :

$$\delta W = F d\ell$$

Considérons un piston infiniment léger de surface S , se déplaçant sans frottements dans un cylindre contenant n moles d'un gaz parfait.



On suppose que le piston subit un petit déplacement $d\ell$ (par exemple au cours d'une réaction chimique se produisant avec une variation du nombre de moles gazeuses). Le travail élémentaire échangé δW s'écrit alors :

$$\delta W = F d\ell$$

La force F s'exerçant sur le piston peut s'exprimer par :

$$F = -P_{\text{ext}} S$$

(car la projection de la force F sur l'axe choisi est négative)

Soit :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} S d\ell$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \quad (2.5)$$

Si $d\ell > 0$, il y a **expansion du gaz** et $dV > 0$

$\Rightarrow \delta W < 0$: le système fournit du travail contre P_{ext}

Si $d\ell < 0$, il y a **compression du gaz** et $dV < 0$

$\Rightarrow \delta W > 0$: le système reçoit du travail du milieu extérieur

Si $d\ell = 0$: le piston est à l'**équilibre**

$\Rightarrow \delta W = 0$

2.3.2.2 Calcul du travail pour une transformation isotherme

Soit n moles d'un gaz parfait enfermé dans un cylindre à l'état initial P_1, V_1, T_1 . Considérons le passage isotherme de ce système à un état final défini par P_2, V_2, T_1 . Cette transformation peut être effectuée de façon réversible ou irréversible (fig. 2.2).

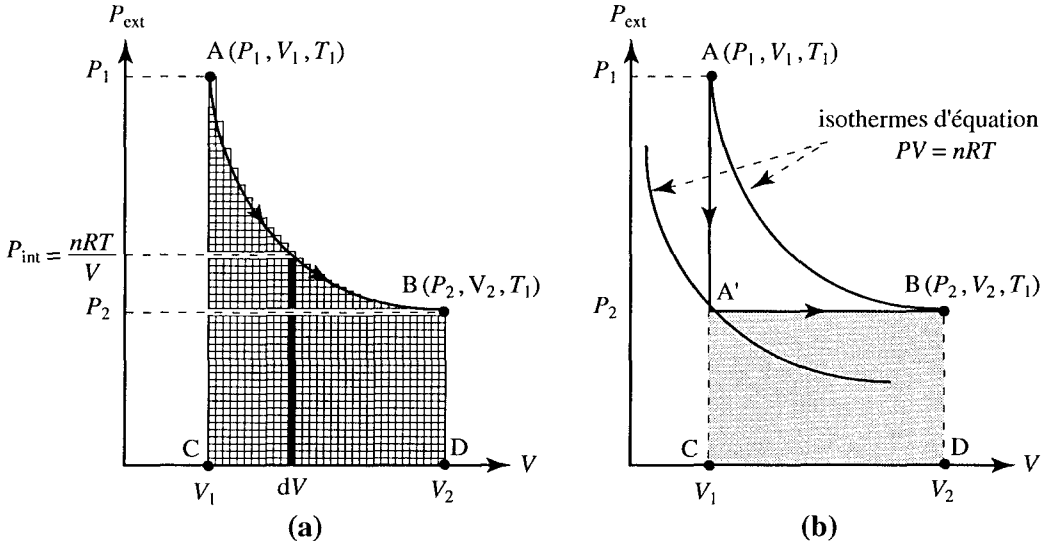


FIGURE 2.2 - DÉTENTE RÉVERSIBLE (a) ET IRRÉVERSIBLE (b) D'UN GAZ PARFAIT

Expansion (détente) isotherme réversible

La transformation s'effectue à travers une succession d'étapes. La variation des variables P et V entre deux étapes successives est infinitésimale :

$$P_n = P_{n-1} \pm dP \cong P_n$$

$$V_n = V_{n-1} \pm dV \cong V_n$$

et :
$$\delta W_{\text{rév}} = -P_{\text{ext}} dV = -P_n dV$$

car $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} \pm dP' \cong P_{\text{int}}$ (état d'équilibre à tout instant)

La figure 2.2 a montre que l'aire définie par les points A, C, D et B correspond à la somme des travaux infinitésimaux $\delta W_{\text{rév}}$ échangés au cours des étapes successives. Il s'agit du travail réversible $W_{\text{rév}}$ échangé au cours de la transformation. Celui-ci s'exprime mathématiquement par l'intégrale suivante :

$$W_{\text{rév}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int}} dV \quad \text{avec } P_{\text{int}} = P_{\text{gaz}} = (nRT)/V$$

Soit :

$$W_{\text{rév}} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{\text{rév}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} < 0 \quad (2.6)$$

Expansion (détente) isotherme irréversible

La transformation s'effectue en deux temps. La pression extérieure passe de P_1 à P_2 puis l'expansion du gaz s'effectue de façon irréversible (en une seule étape) contre la pression P_2 constante. Le travail effectué par le système est égal à l'aire définie par le rectangle A'CDB (fig. 2.2 b).

$$\delta W_{\text{irrév}} = -P_{\text{ext}} dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV$$

D'où :

$$W_{\text{irrév}} = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$W_{\text{irrév}} = (P_1 V_1 - P_2 V_2) < 0 \quad (2.7)$$

On remarque que W est déterminé par les valeurs des variables d'état P et V :

$$W = \underset{\text{état 1}}{P_1 V_1} - \underset{\text{état 2}}{P_2 V_2}$$

Peut-on alors en conclure que W est une fonction d'état ? La réponse est **non** puisque W n'est défini ni dans l'état 1 ni dans l'état 2. Ce n'est qu'une quantité physique échangée par le système lors du passage de l'état 1 à l'état 2.

Compression isotherme

La compression isotherme (fig. 2.2) correspond au passage du système de l'état (P_2, V_2, T_1) à l'état final (P_1, V_1, T_1). Le travail échangé se calcule de la même façon que pour une détente :

$$W_{\text{rév}} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} > 0 \quad (2.8)$$

et

$$W_{\text{irrév}} = -P_2 (V_1 - V_2) > 0 \quad (2.9)$$

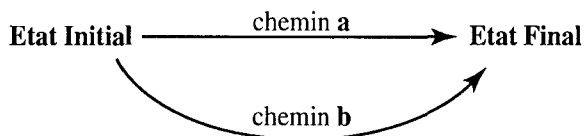
Remarque

- En comparant les travaux *réversible* et *irréversible* échangés au cours de l'expansion d'un gaz (fig. 2.2), on constate que :
 - Le travail W dépend du chemin suivi : **le travail élémentaire δW échangé n'est donc pas égal à la variation élémentaire dF d'une fonction d'état F .**
 - $|W_{\text{rév}}| \gg |W_{\text{irrév}}|$: **le travail maximal est échangé lors d'une transformation réversible.**
- Dans le cas spécifique d'une expansion dans le vide :

$$P_{\text{ext}} = 0 \quad \text{d'où} \quad W = 0$$

2.4 ÉNERGIE INTERNE

Considérons la transformation d'un système fermé d'un état initial (EI) à un état final (EF) en suivant deux chemins différents a et b :



D'après le premier principe, qui affirme que la variation de la quantité d'énergie totale ($Q + W$) est la même quel que soit le chemin suivi, nous pouvons écrire :

$$(Q_a + W_a) = (Q_b + W_b) = \text{cte} = |Q + W|_{\text{EI}}^{\text{EF}}$$

On remarquera que la notation $|Q + W|_{\text{EI}}^{\text{EF}}$ correspond à la quantité totale d'énergie thermique et de travail échangés par le système entre l'état initial EI et l'état final EF. Il ne s'agit pas d'une valeur absolue.

A la somme ($Q + W$) correspond la variation d'une fonction d'état appelée énergie interne et notée U . C'est une fonction extensive.

Pour une transformation finie, on écrit donc :

$$\Delta U = U_{(\text{EF})} - U_{(\text{EI})} = |Q + W|_{\text{EI}}^{\text{EF}} \quad (2.10)$$

Cette définition de l'énergie interne nous permet de reformuler le premier principe d'une façon générale :

Il existe une fonction d'état appelée énergie interne, U . La variation ΔU de cette énergie au cours d'une transformation est égale à la somme du travail et de la chaleur échangés avec le milieu extérieur.

Remarque

Puisque U est une fonction d'état, la valeur $\Delta U = (Q + W)$ est entièrement déterminée par les valeurs des variables d'état de l'EI et de l'EF du système considéré. Par contre, comme nous l'avons déjà démontré (voir 2.3.2.2), la quantité de travail W échangée au cours d'une transformation dépend de la façon dont cette transformation est effectuée. Par conséquent, la quantité de chaleur (ou énergie thermique) échangée Q ($\Delta U - W$) dépend aussi de la façon dont la transformation est effectuée.

Cependant, lorsque l'une de ces deux grandeurs est nulle, l'autre devient indépendante du chemin suivi :

$$W = \Delta U \text{ pour une transformation adiabatique } (Q = 0)$$

$$Q = \Delta U \text{ pour une transformation isochore } (W = 0)$$

Pour indiquer le caractère de *fonction d'état* de U nous écrivons, pour une variation infinitésimale :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.11)$$

dU est une différentielle totale exacte et a une signification mathématique. Par contre, δQ et δW ne sont pas des différentielles totales exactes. Il s'agit uniquement de grandeurs physiques représentant respectivement les échanges élémentaires de travail et de chaleur mis en jeu lorsque U varie de la quantité élémentaire dU .

2.4.1 SIGNIFICATION PHYSIQUE DE L'ÉNERGIE INTERNE U

L'énergie interne U caractérise le contenu énergétique de la matière. Elle est égale à la somme de toutes les énergies que possèdent les constituants de la matière : noyau, électron, atome, molécule. Il s'agit essentiellement des énergies cinétiques liées aux mouvements des particules (translation, vibration, rotation) et des énergies potentielles liées aux interactions entre ces particules : attractions ou répulsions entre les électrons et le noyau, entre les ions, interactions dipôle-dipôle ou dipôle-ion, etc.

En pratique, il est impossible de déterminer directement la somme de toutes ces énergies. La valeur exacte de l'énergie interne d'un système n'est donc pas connue. Mais la thermodynamique ne s'occupe pas de la détermination de l'énergie interne, elle s'intéresse à la **variation** de cette énergie au **cours d'une transformation**. Cette variation peut être mesurée par les échanges de **chaleur** et/ou de **travail** mis en jeu.

2.4.2 ÉNERGIE INTERNE D'UN GAZ PARFAIT

On peut parfaitement définir l'état d'un gaz parfait en fixant deux des trois variables d'état : P , T et V .

$$U_A = U(T_A, P_A) = U(T_A, V_A) = U(P_A, V_A)$$

Prenons par exemple T et V comme variables d'état. U étant une fonction d'état, sa différentielle s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.12)$$

Au cours d'une expérience relative à l'expansion d'un gaz contre le vide (fig. 2.3), James Joule a montré (1834) que l'énergie interne d'un gaz parfait était indépendante de son volume à toute température.

En ouvrant le robinet R, on laisse le gaz initialement comprimé dans A se détendre dans B initialement vide. Le volume de gaz augmente :

$$V_f = V_a + V_b$$

Par contre, on n'observe aucune variation de température : $\Delta T = 0$. D'où :

$$\begin{array}{ll} Q = 0 & T = \text{cte} \\ W = 0 & (\text{détente contre le vide, } P_{\text{ext}} = 0) \end{array}$$

Il vient : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = 0$

$$U_{\text{gaz}} = \text{cte} \neq f(V)$$

En conclusion, l'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de la température :

$$T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U_g = 0$$

La relation (2.12) se réduit donc à :

$$dU_{\text{gaz}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT \quad (2.13)$$

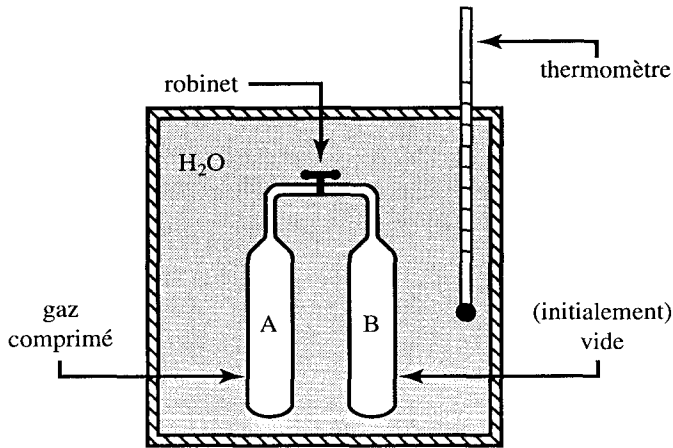


FIGURE 2.3 - EXPÉRIENCE DE JOULE

Il faut noter que James Joule a réalisé cette expérience avec un gaz réel. Il aurait donc dû observer un refroidissement du système gazeux au cours de la détente. Mais les moyens expérimentaux de l'époque et la faible précision des appareils de mesure ne lui ont pas permis de mesurer la faible variation de la température.

2.5 APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS THERMOMÉCANIQUES

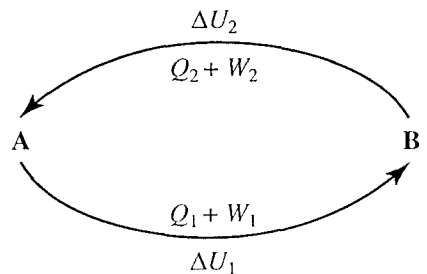
2.5.1 TRANSFORMATION CYCLIQUE

Au cours d'une transformation cyclique, le système revient à l'état initial.

$$\Delta U = U_A - U_A = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

$$|Q_1 + W_1|_A^B + |Q_2 + W_2|_B^A = 0$$

$$|Q_1 + W_1|_A^B = -|Q_2 + W_2|_B^A$$



2.5.2 TRANSFORMATION ADIABATIQUE

Au cours d'une transformation adiabatique, un système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu extérieur ($\delta Q = 0$) :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

or $\delta W_{\text{ad}} = n C_v dT$ avec n , nombre total de moles

$$W_{\text{ad}} = n C_v \Delta T = n C_v (T_2 - T_1) \quad (2.14)$$

si et seulement si C_v conserve une valeur constante dans l'intervalle ΔT .

Cas particulier des gaz parfaits

Considérons la transformation adiabatique (réversible ou irréversible) d'une mole d'un gaz parfait :

$$W_{\text{ad}} = C_v (T_2 - T_1) = \frac{C_v}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad (2.15)$$

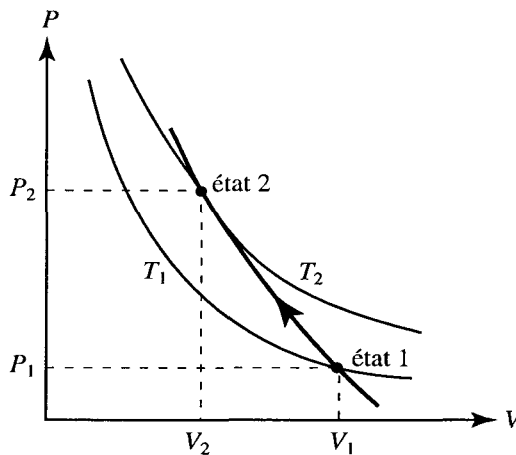


FIGURE 2.4 - TRANSFORMATION ADIABATIQUE D'UN GAZ

Dans le cas d'une **transformation réversible**, nous pouvons écrire :

$$dU = \delta W = -P dV$$

soit :

$$C_v dT = - \frac{RT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} = - \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$$

et après intégration :

$$\ln T = - \frac{R}{C_v} \ln V + \text{cte}$$

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = - \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_v} \quad (2.16)$$

et finalement : $T V^{(R/C_v)} = \text{cte} \quad (2.17)$

Posons $T = PV/R$ dans (2.17) :

$$\left(\frac{PV}{R} \right) V^{R/C_v} = \text{cte}$$

$$P V^{(C_v + R/C_v)} = R (\text{cte}) = \text{cte}$$

$C_v + R = C_p$: relation de Mayer (voir 3.5.2)

$$P V^{(C_p/C_v)} = \text{cte}$$

Ainsi : $P V^\gamma = \text{cte} \quad \text{avec} \quad \gamma = C_p / C_v \quad (2.18)$

Attention, cette relation n'est valable que pour la **transformation adiabatique réversible** d'un gaz parfait.

2.5.3 TRANSFORMATION À VOLUME CONSTANT

D'après le premier principe, une variation élémentaire dU de U s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

et : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV = 0 \quad (\text{car } V = \text{cte})$

La variation d'énergie interne se réduit donc à la quantité de chaleur échangée :

$$dU = \delta Q$$

$$\Delta U = Q = n C_v \Delta T \quad (2.19)$$

Dans ce cas, l'énergie thermique Q échangée à volume constant ne dépend que de l'état final et l'état initial du système étudié parce que sa variation est déterminée par celle d'une fonction d'état U .

2.5.4 TRANSFORMATION À PRESSION CONSTANTE : L'ENTHALPIE, FONCTION D'ÉTAT

La plupart des transformations sont effectuées à pression constante et le plus souvent sous la pression atmosphérique. Le système peut alors échanger de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur.

Pour une transformation élémentaire :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

avec : δQ = chaleur échangée à P constante

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P dV \quad (\text{puisque } P = P_{\text{ext}} = P_{\text{atmosphérique}})$$

$$dU = \delta Q - P dV$$

Pour une évolution entre deux états 1 et 2 :

$$\Delta U = Q - P \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q - PV_2 + PV_1$$

soit :

$$Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$(EF) \quad (EI)$$

$$Q = \Delta(U + PV)$$

La quantité de chaleur échangée sous pression constante est donc égale à la variation d'une nouvelle fonction, définie par :

$$H = U + PV \quad (2.20)$$

Cette nouvelle fonction, appelée **enthalpie**, est une **fonction d'état** puisqu'elle est définie par des variables qui ne dépendent que de l'état du système (U , P et V). L'enthalpie H est une fonction extensive. Nous pouvons alors écrire pour une transformation élémentaire :

$$\delta Q = dH = dU + d(PV)$$

$$= dU + P dV \quad \text{car } V dP = 0 \quad (P = \text{cte})$$

Et pour une transformation finie :

$$Q = \Delta H = \Delta U + P \Delta V \quad (2.21)$$

La relation 2.21 est générale et peut donc être appliquée aux transformations réversibles comme aux transformations irréversibles.

EXERCICES

Gaz parfaits

- 2.1** La pression dans une bouteille remplie d'oxygène est de 2,5 bars à 25°C.
- a** - Calculer la masse volumique de l'oxygène sous ces conditions sachant qu'elle vaut $1,429 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans les conditions normales (de température et de pression).
 - b** - Quel est le volume de la bouteille sachant que son contenu occupe 44,8 L dans les conditions normales ?
 - c** - Quelle est la masse de gaz contenu dans cette bouteille ?
 - d** - Quel serait le volume occupé par ce gaz à 25°C et 1,0 bar ?

Chaleur / Travail mécanique

- 2.2** **a** - Une évaporation est une transformation endothermique. Pourquoi ?
b - La congélation de l'eau est-elle endothermique ou exothermique ? Expliquer.
- 2.3** On chauffe de 25°C à 125°C une plaque d'aluminium de 1,350 kg sous la pression atmosphérique.
 Calculer la quantité de chaleur reçue par la plaque d'aluminium.
 On donne : $C_p(\text{Al}) = 20,7 + 12,4 \cdot 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 2.4** Calculer la chaleur nécessaire pour convertir 100 g de glace à -20°C en vapeur d'eau à 100°C , connaissant la chaleur latente de fusion ($L_{\text{fus}} = 6,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 0°C) et la chaleur latente de vaporisation ($L_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 100°C) de l'eau. On supposera les capacités calorifiques molaires constantes :
 $C_p(\text{H}_2\text{O})_\ell = 75,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2\text{O})_\text{s} = 37,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 2.5** Un mélange gazeux occupe un volume de 100,0 L à 25°C sous la pression atmosphérique. Ce mélange gazeux est comprimé jusqu'à la pression finale $P_f = 100,0 \text{ atm}$ selon trois processus différents :
- a** - de façon isotherme et réversible,
 - b** - de façon isotherme et irréversible en une seule étape rapide,
 - c** - de façon isotherme et irréversible en trois étapes par passages successifs et instantanés :
 1. de $P_0 = 1,0 \text{ atm}$ à $P_1 = 25,0 \text{ atm}$
 2. de $P_1 = 25,0 \text{ atm}$ à $P_2 = 50,0 \text{ atm}$
 3. de $P_2 = 50,0 \text{ atm}$ à $P_3 = 100,0 \text{ atm}$.

Calculer le travail échangé avec le milieu extérieur pour chaque transformation.
 Comparer les valeurs obtenues.
 Conclusion ?

2.6 Une mole d'un gaz parfait subit une transformation décrivant le cycle de Carnot, composée des étapes suivantes :

1. détente adiabatique de l'état A (P_1, V_1, T_1) à l'état B (P_2, V_2, T_2) ,
2. détente isotherme de l'état B à l'état C (P_3, V_3, T_2) ,
3. compression adiabatique de l'état C à l'état D (P_4, V_4, T_1) ,
4. compression isotherme de l'état D à l'état initial.

a - Représenter ces transformations sur un diagramme de Clapeyron, $P = f(V)$.

b - Calculer le travail et la chaleur échangés au cours de chaque étape.

c - Quelle est la quantité de travail et de chaleur échangés par le système au cours de cette transformation cyclique ?

Energie interne U , Enthalpie H

2.7 Les expressions suivantes caractérisent une transformation ... ?

a - $\Delta U = W$

b - $\Delta U = Q$

c - $Q = W$

d - $\Delta H = Q$

e - $P_{\text{ext}} \Delta V = 0$

f - $\Delta U = 0$

2.8 Un système gazeux reçoit du milieu extérieur une quantité de chaleur de 1,23 kJ lors d'une expansion irréversible contre $P_{\text{ext}} = 2,0 \text{ atm} = \text{cte}$. Le volume du gaz passe alors de $V_1 = 2,5 \text{ L}$ à $V_2 = 4V_1$.

Calculer la variation d'énergie interne du gaz.

2.9 On dispose des données suivantes relatives à l'eau :

- volumes molaires : $\text{H}_2\text{O (g)} = 18,00 \text{ cm}^3$, $\text{H}_2\text{O (s)} = 19,65 \text{ cm}^3$
- capacité calorifique à pression constante de $\text{H}_2\text{O (g)} = 33,6 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- données de l'exercice **2.4**

Calculer :

a - la variation d'énergie interne ΔU accompagnant la fusion et la vaporisation d'une mole d'eau sous la pression atmosphérique.

b - l'enthalpie molaire de sublimation $\Delta_r H_{\text{sub}}^0$ de la glace à -20°C .

ÉLÉMENTS DE RÉPONSE

2.1 a - $3,27 \text{ g.L}^{-1}$

b - $19,56 \text{ L}$

c - $64,0 \text{ g}$

d - $48,9 \text{ L}$

2.3 $Q = 108,2 \text{ kJ}$

2.4 $Q = 2832,3 \text{ kJ}$

2.5 a - $W_{\text{rév}} = 46,66 \text{ kJ}$

b - $W_{\text{irrév}} = 1003,19 \text{ kJ}$

c - $W'_{\text{irrév}} = 263,46 \text{ kJ}$

2.8 $\Delta U = -289,5 \text{ J}$

2.9 a - $\Delta U_{\text{fus}} \cong 6,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta U_{\text{vap}} = 37,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b - $\Delta_r H_{\text{sub}}^0 = 54,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

CHAPITRE 3

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

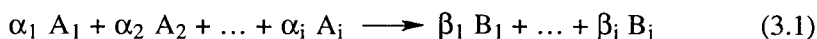
THERMOCHIMIE

APPLICATION AUX RÉACTIONS CHIMIQUES

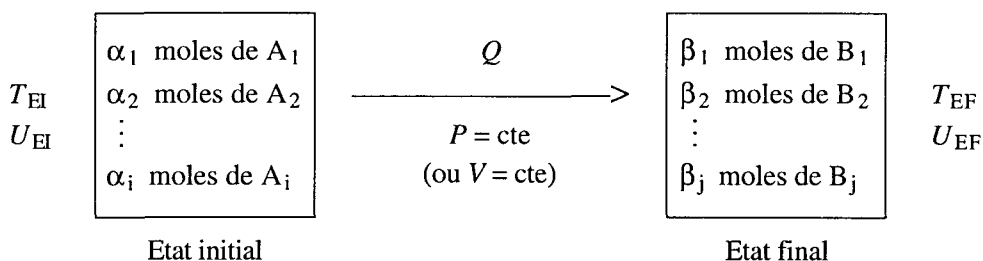
Une réaction chimique est le plus souvent accompagnée d'un échange d'énergie sous diverses formes : énergie thermique (chaleur), énergie mécanique (travail mécanique), énergie électrique, énergie rayonnante, etc. L'énergie électrique constitue l'objet d'étude de *l'électrochimie*. L'énergie rayonnante est étudiée en *photochimie*. La chaleur et le travail mécanique échangés par un système, siège d'une réaction chimique avec le milieu extérieur, font l'objet de la **thermochimie**.

3.1 CHALEUR DE RÉACTION

Soit la réaction chimique :



On supposera le système fermé et la transformation monotherme ($T_{EI} = T_{EF} = T_{ext}$) pour un avancement ξ .



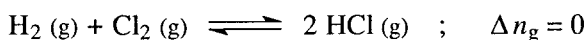
Soit Q la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur (à pression constante ou à volume constant) lors du passage du système chimique de l'état initial à l'état final. On appelle **chaleur de réaction** la quantité de chaleur élémentaire échangée

(consommée ou libérée) par le système chimique considéré, à la température T et pour un avancement élémentaire $d\xi$ de la réaction :

$$Q_{\text{réact}} = \left(\frac{\delta Q}{d\xi} \right)_T$$

Les réactions chimiques s'effectuent généralement à volume constant ou à pression constante pour une température T donnée. Le volume du système chimique reste constant lorsque :

- la réaction a lieu dans un réacteur clos (bombe calorimétrique, par exemple)
- la réaction a lieu entre des phases condensées (solides et/ou liquides de volumes molaires peu différents) sans dégagement gazeux
- la réaction a lieu en phase gazeuse mais sans variation du nombre total de molécules (la pression P est alors constante aussi), comme par exemple :



La pression reste constante lorsque les réactions chimiques sont réalisées dans des réacteurs fonctionnant sous pression atmosphérique et à la température T . Mais elles peuvent être réalisées sous des pressions s'élevant à plusieurs dizaines d'atmosphères dans l'industrie chimique.

3.1.1 CHALEUR DE RÉACTION À PRESSION CONSTANTE Q_P

Considérons le système chimique précédent (équation 3.1) en évolution. Le premier principe nous permet d'écrire, pour un avancement élémentaire $d\xi$:

$$\begin{aligned} dH &= d(U + PV) = dU + d(PV) \\ &= \delta Q + \delta W + P dV + V dP \\ &= \delta Q + V dP \quad \text{car } \delta W = -P dV \end{aligned}$$

Comme $P = P_{\text{ext}} = \text{constante}$, $V dP = 0$. Il vient alors :

$$dH = \delta Q_P \quad (3.2)$$

Nous pouvons exprimer une variation élémentaire de la fonction enthalpie $H(T, P, \xi)$ comme :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

$$\text{A } T \text{ et } P \text{ constantes :} \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi \quad (3.3)$$

En égalant les expressions différentielles (3.2) et (3.3) :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \delta Q_P$$

$$\left(\frac{\delta Q_p}{d\xi} \right)_{T,P} = \Delta_r H_T = \sum_i \nu_i H_{m,i} \quad (3.4)$$

soit :

$$Q_p = \left(\sum_i \nu_i H_{m,i} \right) = \Delta_r H \quad (3.5)$$

avec $H_{m,i}$, enthalpie molaire du constituant A_i et ν_i coefficient stœchiométrique algébrique.

Le terme $\Delta_r H$, **enthalpie de réaction**, représente la quantité de chaleur échangée par le système chimique dans les conditions monotherme et isobare pour un avancement ξ de la réaction ramené à une mol. Ceci est vrai pour un système idéalisé, cas dans lequel on sera le plus souvent placé, et représente une bonne approximation pour la plupart des systèmes réels (voir chap. 1).

3.1.2 CHALEUR DE RÉACTION À VOLUME CONSTANT Q_v

Considérant toujours la réaction (3.1), nous pouvons écrire, d'une part :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

avec $\delta W = -P dV = 0$ ($V = \text{cte}$)

$$dU = \delta Q_v \quad (3.6)$$

et d'autre part, la différentielle de la fonction $U(T, V, \xi)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi$$

soit à T et V constants :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi \quad (3.7)$$

L'identification des équations (3.6) et (3.7) nous permet d'écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi = \delta Q_v$$

$$dU = \Delta_r U d\xi = \delta Q_v \quad (3.8)$$

$$Q_v = \Delta_r U = \sum_i \nu_i U_{m,i} \quad (3.9)$$

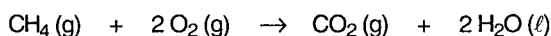
Le terme $\Delta_r U$, **énergie interne de réaction**, représente la quantité de chaleur échangée par le système chimique dans les conditions monotherme et isochore pour un avancement ξ de la réaction ramené à une mol. Ceci est vrai pour un système idéalisé, cas dans lequel on sera le plus souvent placé, et représente une bonne approximation pour la plupart des systèmes réels.

Exemple 3.1

Soit la combustion de 0,8 mole de méthane gazeux dans 2 moles d'oxygène dans un réacteur de volume fixe. Déterminer la chaleur de réaction et la quantité totale de chaleur dégagée par la réaction. On donne à 298 K : $\Delta_r U^0 = -1032,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La réaction ayant lieu dans un réacteur indilatable, il s'agit de déterminer Q_v . Le réactif en défaut est CH_4 (g). Les réactions de combustion sont des réactions totales en présence d'excès d'oxygène. L'avancement final de réaction est donc :

$$0,8 - \xi_f = 0 \Rightarrow \xi_f = 0,8 \text{ mol}$$



Quantités (mol)	El :	0,8	2	0	0
	EF :	$0,8 - \xi$	$2 - 2\xi$	ξ	2ξ
		0	1,6	0,8	1,6

$$Q_v = \Delta U = \sum_i \nu_i U_{m,i} \approx \sum_i \nu_i U_{m,i}^0 = -1032,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

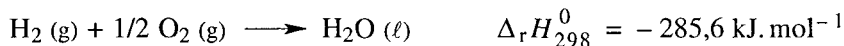
La chaleur totale dégagée vaut : $Q = \Delta_r U \xi = -825,8 \text{ kJ}$

3.1.3 RÈGLES ET CONVENTIONS

CONCERNANT LES CHALEURS DE RÉACTION

Les chaleurs de réaction mesurées par $Q_p = \Delta_r H$ ou $Q_v = \Delta_r U$ sont très proches des mêmes grandeurs obtenues dans les conditions standard. Les valeurs données dans les tables thermodynamiques sont des valeurs standard. La détermination et l'utilisation des chaleurs de réaction (Q_p ou Q_v) se fait alors à partir d'un certain nombre de conventions :

1. On considère la réaction chimique **monotherme** ($T_{\text{El}} = T_{\text{EF}} = T_{\text{ext}}$), les *réactifs* et les *produits* étant *ramenés* implicitement à la même température T ($= T_{\text{ext}}$ le plus souvent).
2. La chaleur de réaction est indiquée à la suite de l'équation bilan de réaction :



avec comme convention de signe :

$\Delta_r H > 0$ (ou $\Delta_r U > 0$) : **réaction endothermique** (la réaction consomme de la chaleur)

$\Delta_r H < 0$ (ou $\Delta_r U < 0$) : **réaction exothermique** (la réaction libère de la chaleur)

$\Delta_r H = 0 = \Delta_r U$: **réaction athermique** (pas d'échange de chaleur)

Exemple : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta_r H \approx 0$

3. Elles sont exprimées pour une équation bilan précise, telle qu'elle est écrite :



Dans cette écriture, le terme **mol⁻¹** signifie **par mol d'avancement de la réaction**. La valeur $\Delta_r H_{298}^0 = -285,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ représente donc la chaleur dégagée par la réaction pour une mole de $\text{H}_2\text{O} (\ell)$ formée ou pour 0,5 mole de $\text{O}_2 (\text{g})$ consommée.

Si l'on multiplie les coefficients stœchiométriques par 2 :



on doit multiplier par 2 la valeur de $\Delta_r H_{298}^0$ puisque $\Delta_r H^0$ est une grandeur intensive.

4. Elles sont données pour la réaction directe :



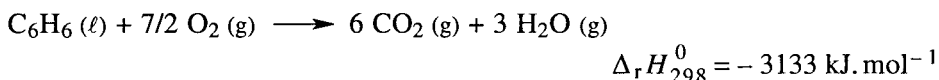
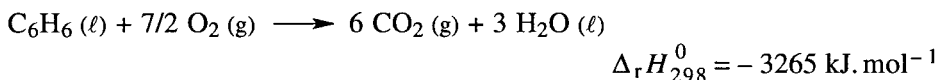
L'enthalpie de la réaction inverse à la même température est la même en valeur absolue mais de signe opposé :



On peut représenter ces deux réactions par une seule équation :



5. La valeur de $\Delta_r H_T$ (ou $\Delta_r U_T$) indiquée à la suite de l'équation de réaction exprime une valeur relative aux états physiques des réactifs et des produits tels qu'ils sont indiqués dans l'équation bilan. L'enthalpie de la réaction de combustion du benzène n'est pas la même suivant que l'eau formée se trouve à l'état liquide ou gazeux :



La différence entre ces deux valeurs correspond à la chaleur de vaporisation de trois moles d'eau ($\Delta_r H_{\text{vap},298}^0 = 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

3.2 RELATION ENTRE Q_p ET Q_v OU $\Delta_r H$ ET $\Delta_r U$

La transformation d'un système chimique d'un état initial (état 1) à un état final (état 2) peut être caractérisée par la variation de son enthalpie $H = U + PV$.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,P} + P \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

Pour un système idéalisé, la fonction U ne dépend que de T :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$$

$$\text{soit :} \quad \Delta_r H = \Delta_r U + P \Delta_r V \quad (3.10)$$

Cette relation et les définitions précédentes (3.4 et 3.8) nous permettent d'écrire :

$$Q_{p(T)} = Q_{v(T)} + P \Delta_r V \quad (3.11)$$

Cette formule générale nous indique que Q_p et Q_v ou $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$ diffèrent par le terme $P \Delta_r V$.

3.2.1 RÉACTION CHIMIQUE EN PHASE CONDENSÉE

Dans le cas des systèmes chimiques en phase condensée (solide ou liquide) et des réactions en solution aqueuse, le volume de réaction $\Delta_r V$ est très faible ($\Delta_r V \rightarrow 0$). Lorsque la pression est inférieure à 10 bars, le terme $P \Delta_r V$ reste négligeable devant $\Delta_r H$ ou $\Delta_r U$:

$$\begin{aligned} \Delta_r H &\cong \Delta_r U \\ Q_p &\cong Q_v \end{aligned} \quad (\Delta_r V \rightarrow 0 \text{ et } P < 10 \text{ bars})$$

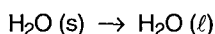
Exercice d'application 3.1

Variation d'énergie interne lors de la fusion de l'eau

Connaissant l'enthalpie de fusion de la glace à 0°C : $\Delta_r H_{\text{fus},273}^0 = 6,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer $\Delta_r U_{\text{fus},273}^0$.

On donne les volumes molaires : $V_{m,\text{H}_2\text{O}}(\text{s}) = 19,63 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$V_{m,\text{H}_2\text{O}}(\ell) = 18,00 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{fus},273}^0 &= \Delta_r U_{\text{fus},273}^0 + \Delta(PV) \\ &= \Delta_r U_{\text{fus},273}^0 + P(V_{m,\text{eau}} - V_{m,\text{glace}}) \end{aligned} \quad (P = \text{cte})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r U_{\text{fus},273}^0 &= 6,00 \cdot 10^3 - 10^5 (18,00 - 19,63) \cdot 10^{-6} \\ &= (6000 - 0,165) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ce calcul confirme que la valeur de $\Delta(PV)$ est très petite (0,003% de $\Delta_r H^0$), donc négligeable devant $\Delta_r H^0$ ou $\Delta_r U^0$.

$$\Delta_r U_{\text{fus},273}^0 \approx \Delta_r H_{\text{fus},273}^0 = 6,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.2.2 RÉACTION CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE

Le volume de réaction $\Delta_r V$ d'un système homogène gazeux est :

$$\Delta_r V = \sum_i \nu_i V_{m,i}$$

avec $V_{m,i}$, volume molaire du constituant A_i . Il vaut RT/P pour un gaz parfait.

$$\Delta_r V = \sum_i \nu_i (RT/P) \quad P \Delta_r V = (RT) \sum_i \nu_i$$

$\sum \nu_i$ représente la variation du nombre total de moles gazeuses pour un avancement unité au cours de la réaction :

$$\sum_i \nu_i (g) = \Delta_r n_g \quad (3.12)$$

avec $\nu_i > 0$ pour un produit

$\nu_i < 0$ pour un réactif.

ainsi : $P \Delta_r V = (RT) \Delta_r n_g$

En remplaçant le terme $P \Delta_r V$ dans l'équation (3.11) :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r n_g (RT) \quad (\text{J. mol}^{-1}) \quad (3.13)$$

$$Q_{p(T)} = Q_{v(T)} + \Delta_r n_g (RT) \quad (\text{J. mol}^{-1}) \quad (3.14)$$

Dans le cas où $\Delta_r n_g = 0$, c'est-à-dire pour une réaction sans changement du nombre total de moles gazeuses :

$$\Delta_r H = \Delta_r U \quad \text{et} \quad Q_p = Q_v$$

3.2.3 RÉACTION METTANT EN JEU DES PHASES CONDENSÉES ET DES GAZ

Le terme $P \Delta_r V$ relatif aux constituants solides ou liquides étant très faible, il peut être négligé devant $P \Delta_r V_g = (RT) \Delta_r n_g$. On a alors :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r n_g (RT) \quad (\text{J. mol}^{-1})$$

$$Q_{p(T)} = Q_{v(T)} + \Delta_r n_g (RT) \quad (\text{J. mol}^{-1})$$

Dans ces deux dernières expressions, le terme $\Delta_r n_g$ ne concerne que les constituants gazeux.

Remarque

Pour un avancement de réaction élémentaire $d\xi$, on a :

$$\delta Q_p = \delta Q_v + \Delta_r n_g (RT) d\xi \quad (3.15)$$

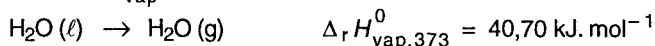
avec $\delta Q_p = \Delta_r H d\xi$

$\delta Q_v = \Delta_r U d\xi$

Exercice d'application 3.2

Différence $\Delta_r H^0 - \Delta_r U^0$ pour la vaporisation de l'eau.

Déterminer la différence entre l'enthalpie standard de vaporisation $\Delta_r H_{\text{vap}}^0$ et l'énergie interne standard de vaporisation $\Delta_r U_{\text{vap}}^0$ de l'eau à la pression atmosphérique, à 100°C.



$$\Delta_r H_{\text{vap},373}^0 = \Delta_r U_{\text{vap},373}^0 + \Delta(PV)$$

$$\Delta(PV) = P \Delta_r V = P[V_m(\text{g}) - V_m(\ell)]$$

Le volume molaire de l'eau liquide ($\approx 18 \cdot 10^{-3} \text{ L}$) est largement négligeable devant celui de l'eau gazeuse à 100°C ($\approx 30 \text{ L}$). Ainsi :

$$\Delta_r H_{\text{vap},373}^0 - \Delta_r U_{\text{vap},373}^0 = PV_g = \Delta_r n_g (RT)$$

$$\Delta_r n_g = 1 - 0 = 1$$

$$\text{D'où : } \Delta_r H_{\text{vap},373}^0 - \Delta_r U_{\text{vap},373}^0 = RT = 8,31 (373) = 3,10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U_{\text{vap},373}^0 = 37,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On constate que la valeur de $\Delta(PV)$, c'est-à-dire la différence entre $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$, n'est pas négligeable mais reste faible devant $\Delta_r H^0$ ou $\Delta_r U^0$ même dans le cas de réactions faisant intervenir des gaz.

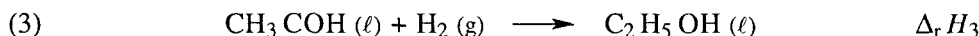
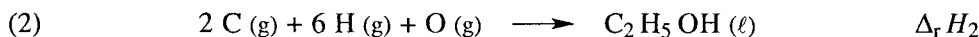
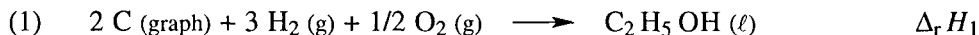
$$\frac{\Delta(PV)}{\Delta_r H_{\text{vap},373}^0} = \frac{1 RT}{\Delta_r H_{\text{vap},373}^0} = \frac{3,1}{40,7} \times 100 = 7,6 \% \text{ de } \Delta_r H_{\text{vap}}^0$$

3.3 ENTHALPIES DE FORMATION $\Delta_r H_f$

3.3.1 DÉFINITION

L'enthalpie de formation d'un composé chimique est par définition la variation d'enthalpie associée à la réaction de formation d'une mole de ce composé à pression constante, à partir de ses corps purs simples constitutifs pris dans leur état physique le plus stable dans les conditions de la réaction.

Chacune des trois réactions suivantes conduit à la formation d'éthanol liquide :

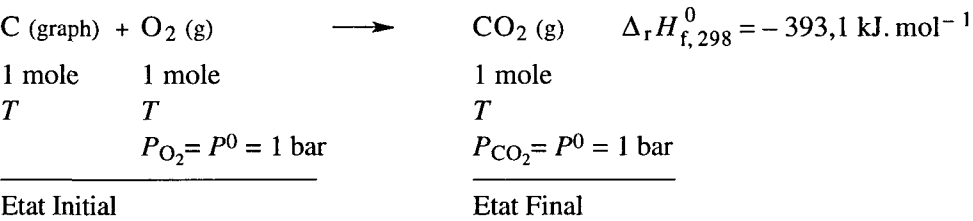


mais seule la réaction (1) satisfait à la définition de l'enthalpie de formation de l'éthanol :

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_f (C_2H_5OH)_\ell = - 277,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{sous } P = 1 \text{ bar à } 298 \text{ K})$$

3.3.2 ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION $\Delta_r H_{f,T}^0$

C'est l'enthalpie de formation d'une mole d'une substance chimique dans un état standard à partir des corps purs simples pris dans leur état standard de référence.



On rappelle que l'état standard de référence d'un corps chimique est la phase thermodynamiquement stable de ce corps sous la pression standard de référence P⁰ = 1 bar, à la température T et pour une activité unité (voir 1.3.5). Cet état, qui peut être hypothétique, est unique pour une substance donnée. Prenons par exemple le mercure (température de fusion : - 38,8°C, température d'ébullition : 356,6°C) :

Température :	T < 234,3 K	234,3 < T < 629,6 K	T > 629,6 K
Etat standard de référence :	Hg (s)	Hg (ℓ)	Hg (g)

Dans le cas des solides, c'est la variété allotropique (si elle existe) la plus stable à la température T qui représente l'état standard de référence. Prenons l'exemple de l'étain (Sn) :

Intervalle de température (K) :	0 - 298	298 - 434	434 - 504	504 - 2533	> 2533
Etat standard de référence :	Sn _α	Sn _β	Sn _γ	Sn(liquide)	Sn(gaz)

Pour le carbone, l'état standard de référence est le *graphite* à toute température.

L'enthalpie de formation d'un composé chimique est une mesure quantitative de son énergie par rapport à ses éléments constitutifs. Les valeurs des enthalpies standard de formation nous permettent donc de comparer la stabilité d'un composé chimique par rapport à ses éléments constitutifs d'une part et la stabilité de différents composés entre eux d'autre part (Tableau 3.1 ; on se reportera également à l'annexe V placé à la fin du manuscrit).

Une valeur de $\Delta_r H_{f,T}^0$ positive indique que le composé considéré est moins stable que les corps purs simples dont il dérive et qu'il se forme avec un apport énergétique de l'extérieur.

Remarque

L'enthalpie de formation n'est pas le seul critère de stabilité d'un composé. Il faut également tenir compte d'un autre facteur, l'entropie de formation (voir chapitre 4).

**TABLEAU 3.1 QUELQUES ENTHALPIES STANDARD DE FORMATION $\Delta_r H_{f,T}^0$
À 298,15 K EN $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$**

$\text{CaCO}_3 \text{ (s)}$	- 208	$\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$	- 84,7
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$	- 824,2	$\text{CH}_4 \text{ (g)}$	- 74,8
CaO (s)	- 635,1	$\text{NO}_2 \text{ (g)}$	+ 33,2
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH (s)}$	- 528,1	$\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (l)}$	+ 49,0
$\text{CH}_3\text{COOH (l)}$	- 484,5	$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)}$	+ 52,3
$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	- 393,1	$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ (g)}$	+ 228,0
$\text{SO}_2 \text{ (g)}$	- 296,8		
$\text{H}_2\text{O (l)}$	- 285,6	$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$	0,0
$\text{CHCl}_3 \text{ (l)}$	- 134,5	$\text{Cl}^- \text{ (aq)}$	- 167,2
$\text{HNO}_3 \text{ (l)}$	- 174,1	$\text{Cl}^\bullet \text{ (g)}$	+ 121,7

Remarque

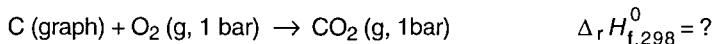
Les réactions chimiques ont lieu le plus souvent sous la pression atmosphérique. Par ailleurs, jusqu'en 1982, la pression standard était $P^0 = 1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$. Les tables thermodynamiques actuelles sont encore souvent relatives à $P^0 = 1 \text{ atm}$. Pour les phases condensées, les différences entre les données à 1 atm et à 1 bar sont presque négligeables. Par contre, dans le cas des gaz, elles deviennent parfois significatives.

3.3.3 CONVENTION POUR LES CORPS PURS SIMPLES

L'enthalpie molaire standard H_m^0 de tout corps pur simple pris dans son état standard de référence est, par convention, nulle à 298,15 K.

Cette définition fixe une origine pour toutes les enthalpies standard de formation des corps composés. Il en résulte à 298,15 K pour un corps composé i quelconque :

$$\Delta_r H_{f,i}^0(298,15) = H_{m,i}^0(298,15) \quad (3.16)$$

Exemple 3.2

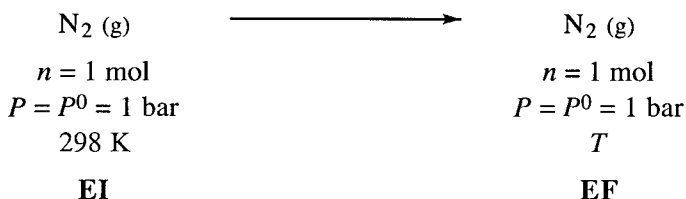
$$H_m^0(\text{C, graph}) = H_m^0(\text{O}_2) = 0,0 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$H_m^0(\text{CO}_2) = -393,1 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{D'où :} \quad \Delta_r H_{f,298}^0 &= H_m^0(\text{CO}_2) - [H_m^0(\text{C, graph}) + H_m^0(\text{O}_2)] = H_m^0(\text{CO}_2) \\ &= -393,1 \text{ kJ. mol}^{-1} \end{aligned}$$

Remarque

Cette convention permet également de calculer l'enthalpie molaire standard $H_{m,T}^0$ d'un corps pur simple à toute température. Prenons l'exemple du diazote gazeux évoluant de 298,15 K à une température T :



Pour cette transformation :

$$\Delta_r H^0 = H_T^0(\text{N}_2) - H_{298}^0(\text{N}_2) = \int_{298}^T C_p(\text{N}_2) dT$$

comme $H_{298}^0(\text{N}_2) = 0$:

$$H_T^0(\text{N}_2) = \int_{298}^T C_p(\text{N}_2) dT \neq 0$$

3.4 DÉTERMINATION DES CHALEURS DE RÉACTION

Les chaleurs de réaction peuvent être, dans certains cas, déterminées expérimentalement par mesures calorimétriques. Mais le plus souvent elles ne sont pas accessibles directement par l'expérience. La détermination se fait indirectement par le calcul. Elle est basée sur la propriété de *fonction d'état* de H et U . Elle n'est pas purement théorique puisqu'elle utilise des données thermochimiques expérimentales.

3.4.1 DÉTERMINATION DIRECTE : MESURES CALORIMÉTRIQUES

La réaction chimique est réalisée avec des quantités connues de réactifs dans un dispositif thermiquement isolé (aussi parfaitement que possible) du milieu extérieur, appelé **calorimètre**. Le calorimètre *adiabatique* de Bertholet (fig. 3.1) est l'un des plus simples des nombreux dispositifs utilisés comme calorimètre. Il est constitué d'un récipient rempli d'eau dans lequel plongent un thermomètre et la bombe calorimétrique (un réacteur de volume fixe). Dans un tel dispositif, la totalité de la chaleur libérée par une réaction exothermique (système) est utilisée pour augmenter la température du dispositif (eau du calorimètre + bombe et ses accessoires + composés chimiques formés ou n'ayant pas réagi).

En mesurant l'élévation de température de l'eau du calorimètre, on en déduit la chaleur de réaction :

$$\Delta U_{\text{sys}} + \Delta U_{\text{cal}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{sys}} = q_v(\text{sys}) = -\Delta U_{\text{cal}} = -q_v(\text{cal}) = -(C_v \Delta T)_{\text{cal}}$$

chaleur fournie par la réaction chimique = chaleur reçue par le calorimètre

D'où la chaleur de réaction Q à T et V constants :

$$Q_v = \frac{q_v}{\xi} = \Delta_r U$$

et à T et P constantes : $Q_p = \Delta_r H = Q_v + \Delta_r n_g (RT)$

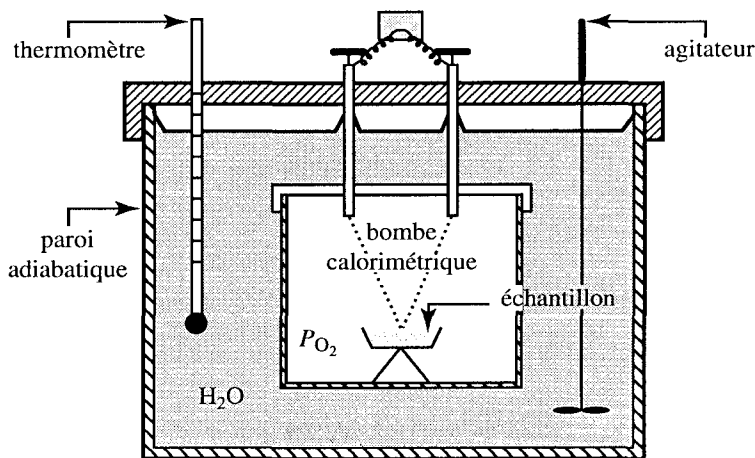


FIGURE 3.1 - CALORIMÈTRE ADIABATIQUE (DE BERTHOLET)
POUR DES RÉACTIONS DE COMBUSTION

Le nombre de réactions dont la chaleur peut être déterminée par mesure calorimétrique est limité. En effet cette technique exige :

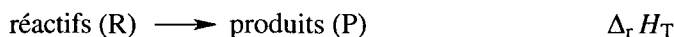
- que la réaction soit rapide pour éviter les pertes thermiques,
- que la réaction soit complète,
- qu'il n'y ait pas de réactions parasites.

3.4.2 DÉTERMINATION INDIRECTE DES CHALEURS DE RÉACTION

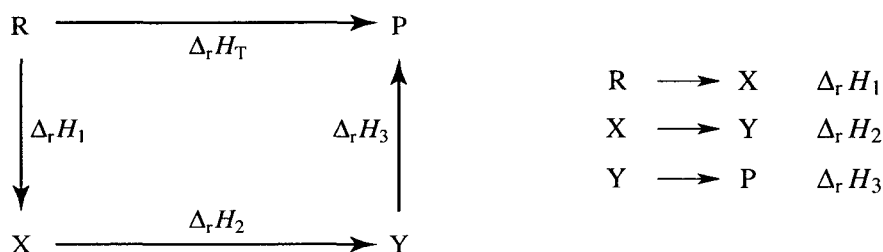
3.4.2.1 Loi de Hess (1840)

La chaleur d'une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système chimique. Elle est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires.

Soit $\Delta_r H_T$ l'enthalpie de réaction à la température T :



$\Delta_r H_T$ n'est souvent pas accessible expérimentalement pour des raisons cinétiques (réactions lentes) ou à cause de difficultés expérimentales. Par contre, $\Delta_r H_T$ peut être déterminée indirectement en suivant un chemin réactionnel hypothétique différent :



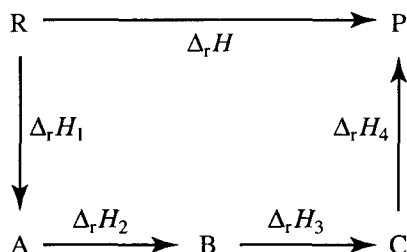
D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$$

Les différentes méthodes de détermination indirecte des chaleurs de réaction utilisent la loi de Hess en imaginant un chemin indirect entre les réactifs et les produits.

3.4.2.2 Cycle thermochimique (diagramme de Hess)

Avec le même état initial et le même état final, on envisage des chemins différents pour réaliser la réaction : un chemin direct et un chemin particulier indirect composé généralement de plusieurs étapes. Le chemin indirect doit contenir l'équation-bilan de la réaction dont la chaleur est recherchée :



Exercice d'application 3.3

Les enthalpies standard des réactions suivantes peuvent être déterminées expérimentalement à 298 K :



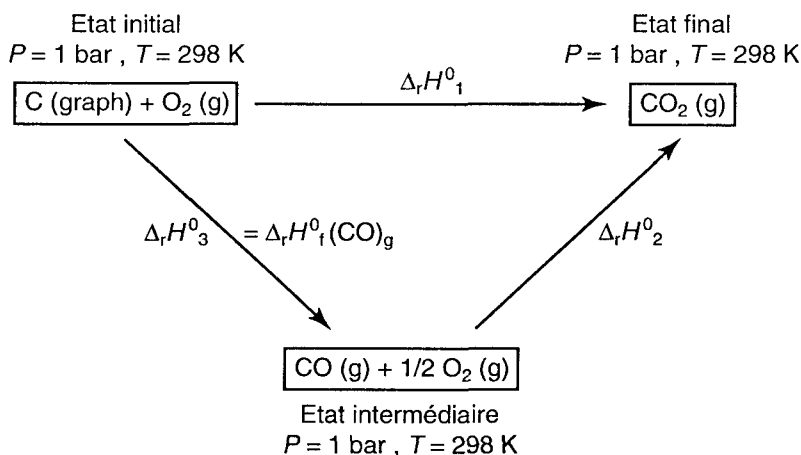
Par contre, on ne peut pas mesurer directement l'enthalpie de formation du monoxyde de carbone :



En effet la réaction ne s'arrête pas au stade de CO (g) ; il y a toujours une quantité de CO₂ (g) formée due à la présence d'oxygène.

Déterminer, par voie indirecte, $\Delta_r H_{f,298}^0 (\text{CO})_g$.

Imaginons un cycle thermochimique (diagramme de Hess) correspondant à la formation de CO₂ (g), et comprenant deux chemins différents : un chemin direct (formation de CO₂ (g) à partir de ses éléments constitutifs) et un chemin indirect passant par la formation de CO (g) :



La loi de Hess nous permet d'écrire : $\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0$

$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_{f,298}^0 (\text{CO})_g = \Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_2^0 = -393,1 - (-282,6)$$

$$\text{soit : } \Delta_r H_{f,298}^0 (\text{CO})_g = -110,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les réactions de combustion sont des réactions type pour des mesures calorimétriques parce qu'elles sont rapides, totales et exothermiques. Les données concernant ces réactions constituent une source importante pour la détermination indirecte des chaleurs de réaction et notamment des enthalpies standard de formation.

Exercice d'application 3.4

Connaissant les enthalpies standard de combustion à 298 K de :

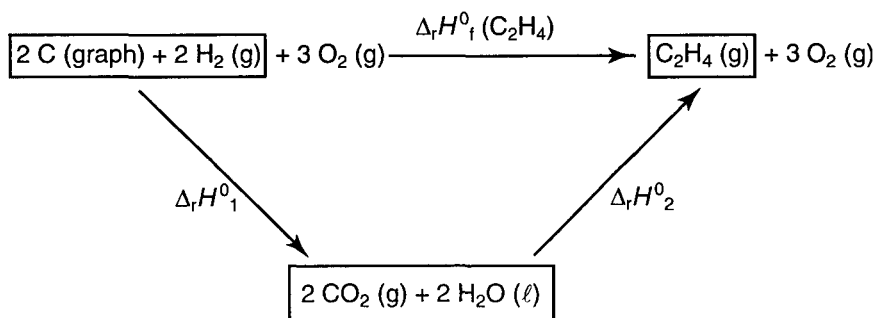
C_{graph} , $H_2(g)$ et $C_2H_4(g)$

Calculer l'enthalpie standard de formation de l'éthylène.

	C_{graph}	$H_2(g)$	$C_2H_4(g)$
$\Delta_r H_{c,298}^0 \text{ (kJ. mol}^{-1}\text{)} :$	- 393,1	- 285,6	- 1409,9

Considérons un cycle thermochimique constitué des deux chemins suivants :

- formation de $C_2H_4(g)$ à partir des corps purs simples à 298 K et sous 1 bar
- chemin indirect incluant les produits de la réaction de combustion



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4)_g = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0$$

$$\text{avec : } \Delta_r H_1^0 = 2\Delta_r H_c^0(\text{C})_{\text{graph}} + 2\Delta_r H_c^0(\text{H}_2)$$

$$\Delta_r H_2^0 = -\Delta_r H_c^0(\text{C}_2\text{H}_4)$$

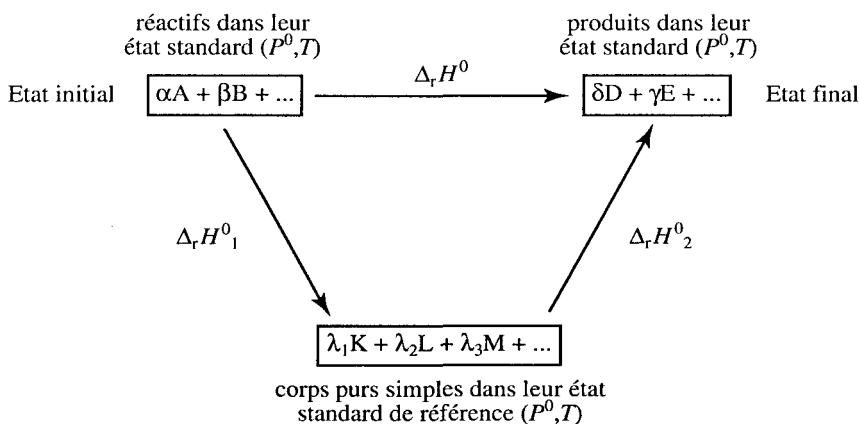
$$\begin{aligned}
 \text{soit : } \Delta_r H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4)_g &= 2\Delta_r H_c^0(\text{C})_{\text{graph}} + 2\Delta_r H_c^0(\text{H}_2) - \Delta_r H_c^0(\text{C}_2\text{H}_4)_g \\
 &= 2(-393,1) + 2(-285,6) - (-1409,9)
 \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4)_g = +52,7 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

3.4.2.3 Détermination de $\Delta_r H_f^0$ à partir des enthalpies standard de formation

La connaissance des enthalpies de formation permet de déterminer la variation d'enthalpie accompagnant une réaction chimique. En effet les produits d'une réaction chimique peuvent être obtenus :

- soit directement à partir des corps purs simples
- soit à partir des réactifs, eux-mêmes formés à partir des corps purs simples.



La loi de Hess s'écrit : $\Delta_r H_T^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$

avec $\Delta_r H_1^0 = -\alpha \Delta_r H_f^0(A) - \beta \Delta_r H_f^0(B) - \dots$

$\Delta_r H_2^0 = \delta \Delta_r H_f^0(D) + \gamma \Delta_r H_f^0(E) + \dots$

d'où : $\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_r H_f^0(i, T)$ (3.17)

avec $\nu_i > 0$ (produits)

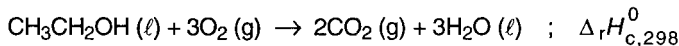
$\nu_i < 0$ (réactifs)

Exercice d'application 3.5

Déterminer l'enthalpie standard de combustion de l'alcool éthylique à 298 K.

On donne : $\Delta_r H_{f,298}^0(C_2H_5OH) = -277,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'équation bilan de la réaction de combustion s'écrit :



Par application de la relation (3.17) :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_r H_{c,298}^0(\text{eth}) = \sum_i \nu_i \Delta_r H_f^0(i, 298) \\ &= 2 \Delta_r H_f^0(CO_2) + 3 \Delta_r H_f^0(H_2O)_\ell - \Delta_r H_f^0(\text{eth}) - 3 \Delta_r H_f^0(O_2) \end{aligned}$$

Le tableau 3.1 fournit les enthalpies standard de formation de $CO_2(g)$ et $H_2O(\ell)$.

Celle de l'alcool éthylique est $-277,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ainsi : $\Delta_r H_{c,298}^0(\text{eth}) = 2(-393,1) + 3(-285,6) - (-277,7) = -1365,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.4.2.4 Additivité des chaleurs de réaction : combinaison algébrique d'équations de réaction

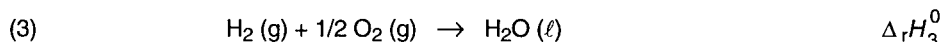
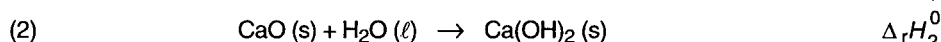
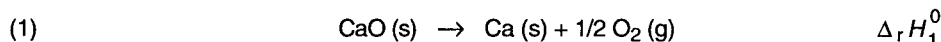
Cette méthode consiste à combiner algébriquement les équations bilan des réactions dont les enthalpies sont connues, de façon à obtenir l'équation bilan de la réaction recherchée.

Les enthalpies de réaction sont combinées de la même manière que les équations bilan. Lorsqu'une équation bilan E (traduisant $R \rightarrow P$, $\Delta_r H$) peut être obtenue par combinaison linéaire d'équations bilan E_i , on a :

$$E = \sum_i \lambda_i E_i \quad \text{et} \quad \Delta_r H = \sum_i \lambda_i \Delta_r H_i \quad (3.18)$$

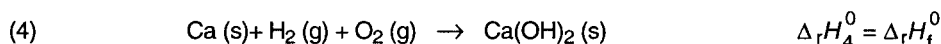
Exercice d'application 3.6

Calculer l'enthalpie standard de formation de Ca(OH)_2 (s), connaissant :



$$\Delta_r H_1^0 = +635,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r H_2^0 = -65,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r H_3^0 = -285,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction de formation de Ca(OH)_2 (s) est :



Cette réaction peut être obtenue en ajoutant membre à membre : $-(1) + (2) + (3)$, d'où :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_4^0 = \Delta_r H_f^0 [\text{Ca(OH)}_2] &= -\Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0 = -635,7 - 65,2 - 285,6 \\ &\Rightarrow \Delta_r H_f^0 [\text{Ca(OH)}_2] = -986,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

3.5 EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES CHALEURS DE RÉACTION

Les chaleurs de réaction $Q_p = \Delta_r H$ et $Q_v = \Delta_r U$ dépendent de la température. Pour des réactions effectuées à température ambiante ($T = 298 \text{ K}$), elles peuvent être calculées à partir des enthalpies standard de formation données dans les tables thermodynamiques. Les chaleurs de réaction effectuées à $T \neq 298 \text{ K}$ sont alors déterminées grâce à la propriété de fonction d'état de H et de U . Le calcul fait intervenir les chaleurs de réaction à 298 K et les capacités calorifiques molaires des constituants du système.

3.5.1 RETOUR AUX CAPACITÉS CALORIFIQUES MOLAIRES

La capacité calorifique molaire d'une substance est la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'une mole de cette substance. Elle est différente selon qu'elle est mesurée à pression constante (C_p) ou à volume constant (C_v). Pour un système idéalisé :

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_P = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad (\text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1})$$

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \frac{\delta Q_v}{dT} = \frac{dU}{dT} \quad (\text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1})$$

Les capacités calorifiques molaires C_p et C_v d'un corps pur sont donc respectivement les dérivées de son enthalpie et de son énergie interne par rapport à la température.

Cette définition nous permet d'écrire :

$$\delta Q_p = dH = C_p dT \quad (\text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1})$$

$$\delta Q_v = dU = C_v dT \quad (\text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1})$$

La quantité de chaleur nécessaire pour faire passer la température de n moles d'un corps pur de T_1 à T_2 sera donc :

$$\Delta H = Q = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (P \text{ constante}) \quad (3.19a)$$

$$\Delta U = Q' = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (V \text{ constant}) \quad (3.19b)$$

Les capacités calorifiques sont des fonctions de la température. Elles sont données par des formules empiriques représentant au mieux les valeurs mesurées expérimentalement. Leur forme générale est une équation à trois paramètres :

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (\text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1})$$

ou :

$$C_p = a + bT + dT^2 \quad (\text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1})$$

soit plus généralement :

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (\text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1}) \quad (3.20)$$

Lorsque l'intervalle $[T_1 ; T_2]$ est petit, la variation de C_p (ou C_v) avec la température n'est pas significative. Par conséquent C_p (ou C_v) est considérée comme constante :

$$\Delta H = Q = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \approx n C_p \Delta T \quad (P \text{ constante}) \quad (3.21a)$$

$$\Delta U = Q' = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \approx n C_v \Delta T \quad (V \text{ constant}) \quad (3.21b)$$

TABLEAU 3.2 - PARAMÈTRES DE L'ÉQUATION 3.20

$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \text{ (J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

		a	10 ³ b	10 ⁻⁵ c	10 ⁶ d
Gaz	H ₂	27,29	3,26	0,50	
	O ₂	29,97	4,18	- 1,67	
	N ₂	27,88	4,27		
	F ₂	34,70	1,84	- 3,34	
	Cl ₂	36,92	0,25	- 2,85	
	Br ₂	37,84		- 1,55	
	I ₂	37,71			
	CO	28,42	4,10	- 0,46	
	CO ₂	44,16	9,04	- 8,54	
	H ₂ O	30,01	10,71	0,33	
	NH ₃	29,76	25,11	- 1,55	
	SO ₂	43,45	10,63	- 5,94	
	SO ₃	57,34	26,87	- 13,06	
	CH ₄	23,65	47,88	- 1,92	
	C ₂ H ₆	9,40	159,8		- 46
	C ₆ H ₆	- 1,71	324,7		- 110
Liquides	H ₂ O	75,47			
	I ₂	80,36			
	Ag	30,55			
	Al	29,30			
	Fe	41,86			
	KCl	66,97			
	C ₁₀ H ₈	79,50	407,5		
Solides	C(graph)	17,16	4,27	- 8,79	
	C(diam)	9,12	13,22	- 6,19	
	Al	20,98	12,39		
	Ag	21,30	8,54	1,51	
	I ₂	40,14	49,81		
	BaCO ₃	86,93	48,97	- 11,97	
	KCl	41,40	21,76	3,22	
	NaCl	45,96	16,32		
	Fe _α	17,50	24,78		
	Fe _β	37,67			
	Fe _γ	7,70	19,50		
	Fe _δ	43,95			
	C ₁₀ H ₈	115,90	937,20		

3.5.2 RELATION ENTRE C_p ET C_v

Cette relation peut être facilement démontrée à partir de la définition de l'enthalpie. En effet, pour une mole d'une substance et pour un système idéalisé, on a :

$$H = U + PV$$

En dérivant :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

$$C_p = C_v + \frac{d(PV)}{dT} \quad (3.22)$$

- dans le cas **des phases condensées** (solides ou liquides), le terme $d(PV)/dT$ est généralement très petit et donc négligeable devant C_p et C_v :

$$C_p \approx C_v \text{ (phases condensées)}$$

$$\Delta H \approx \Delta U$$

- dans le cas des **gaz parfaits** :

$$\frac{d(PV)}{dT} = \frac{d(RT)}{dT} = R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit :

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R \quad \text{Formule de MAYER} \quad (3.23)$$

La théorie cinétique des gaz parfaits permet de montrer que les capacités calorifiques des gaz sont des multiples demi-entiers de R :

gaz monoatomique : $C_p = 5/2 R$ $C_v = 3/2 R$

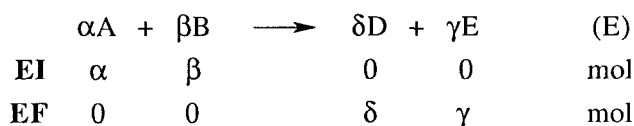
molécules diatomiques (linéaires) : $C_p = 5/2 R$ $C_v = 5/2 R$

molécules non linéaires : $C_p \approx 4 R$ $C_v \approx 3 R$

Dans le tableau 3.3 sont regroupées les capacités calorifiques molaires C_p de quelques molécules simples vérifiant ces relations.

3.5.3 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES CHALEURS DE RÉACTION : LOI DE KIRCHOFF

Considérons la réaction suivante dans les conditions standard :



L'enthalpie standard de la réaction vaut : $\Delta_r H^0 = \sum v_i H_{m,i}^0$

où $H_{m,i}^0$ représente l'enthalpie molaire standard du i^{e} constituant i .

TABLEAU 3.3 - CAPACITÉS CALORIFIQUES MOLAIRES STANDARD
À 298 K DE QUELQUES COMPOSÉS SIMPLES (EN J. K⁻¹. mol⁻¹)

Gaz	$C_{p(298)}^0$	$C_{v(298)}^0$	Liquides	$C_{p(298)}^0$	Solides	$C_{p(298)}^0$
He	20,8	12,45	CH ₃ OH	82,0	Ag	24,3
Ar	20,8	12,45	CCl ₄	131,0	Cu	24,6
H ₂	28,8	20,4	C ₆ H ₆	136,0	Fe	24,8
N ₂	29,2	20,7			Pb	26,4
O ₂	29,4	21,1				
CO	29,1	20,7				
CO ₂	37,4	28,4				
H ₂ O	33,6	27,7	H ₂ O	75,5	H ₂ O	37,7
NH ₃	35,6	27,8				
CH ₄	35,7	27,2				
C ₂ H ₆	52,9					
C ₆ H ₆	82,2					

Nous cherchons la variation de $\Delta_r H^0$ avec la température :

$$\left[\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} \right]_{p^0} = \sum_i \nu_i \left[\frac{d(H_{m,i}^0)}{dT} \right]_{p^0} = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0$$

Ainsi, pour une transformation infinitésimale :

$$d(\Delta_r H_T^0) = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 dT = \Delta_r C_p^0 dT$$

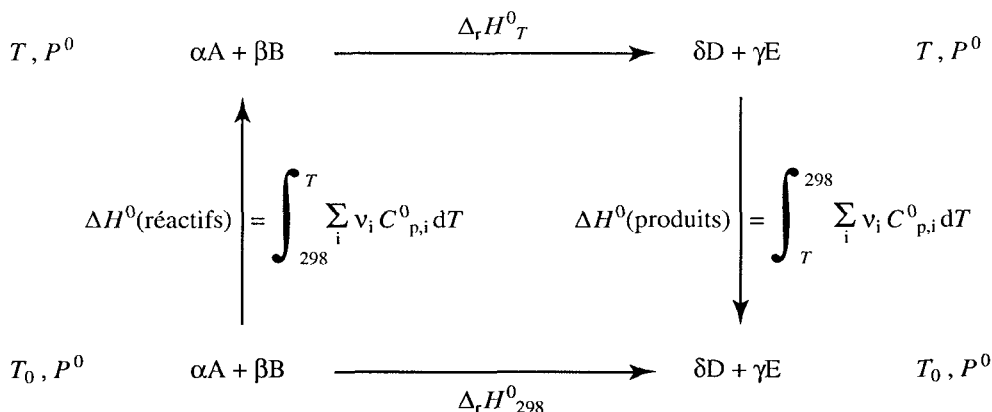
soit :

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 dT \tag{3.24}$$

avec $\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 = \delta C_p^0(D) + \gamma C_p^0(E) - [\alpha C_p^0(A) + \beta C_p^0(B)]$

Nous pouvons facilement retrouver cette relation à l'aide d'un cycle thermochimique composé de deux chemins différents. Connaissant $\Delta_r H_{298}^0$, déterminons $\Delta_r H_T^0$ (avec $T > 298$ K par exemple) :

- réchauffement des réactifs de $T_0 = 298$ K à T : $\Delta H_{\text{réactifs}}^0$
- réaction à T : $\Delta_r H_T^0$
- refroidissement des produits de T à $T^0 = 298$ K : $\Delta H_{\text{produits}}^0$



L'enthalpie de réaction étant fonction d'état :

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta H_{\text{réactifs}}^0 + \Delta_r H_T^0 + \Delta H_{\text{produits}}^0$$

$$\text{soit : } \Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \left[\delta C_p^0(D) + \gamma C_p^0(E) - \alpha C_p^0(A) - \beta C_p^0(B) \right] dT$$

La relation (3.24) devient :

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum_i v_i C_{p,i}^0 dT = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT$$

En généralisant, nous obtenons la **loi isobare de Kirchoff** :

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad (3.25)$$

Dans le cas de réactions réalisées à volume constant, on obtient, par un raisonnement identique, la **loi isochore de Kirchoff** :

$$\Delta_r U_{T_2} = \Delta_r U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v dT \quad (3.26)$$

Cas particulier

Lorsque dans l'intervalle $[T_1 ; T_2]$ un des constituants du système subit un changement d'état physique, il faut introduire dans le calcul la chaleur latente L_i correspondante.

Reprenons la réaction (E) pour laquelle nous supposons que le constituant A change d'état physique (passage de A à A') lors du réchauffement des réactifs de T_0 à T . Le cycle thermochimique doit-être modifié : A est réchauffé de T_0 à $T_{\text{changement d'état}} (T_{\text{ce}})$, puis A change d'état physique à T_{ce} (chaleur latente : L_A) et enfin A' est réchauffé de T_{ce} à T .

$\Delta H_{\text{réactifs}}^0$ s'écrit alors :

$$\Delta H_{\text{réactifs}}^0 = \int_{298}^{T_{\text{ce}}} [\alpha C_p^0(A) + \beta C_p^0(B)] + \alpha L_A + \int_{T_{\text{ce}}}^T [\alpha C_p^0(A') + \beta C_p^0(B)]$$

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \left[\sum_{i \neq A} \nu_i C_p^0(i) \right] + \int_{298}^{T_{\text{ce}}} [\alpha C_p^0(A)] + \int_{T_{\text{ce}}}^T [\alpha C_p^0(A')] + \alpha L_A$$

En généralisant, il vient : $\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT + \sum_i \nu_i L_i$ (3.27)

avec ν_i : coefficient stœchiométrique algébrique du (des) constituant (s) changeant d'état physique.

On fera bien attention en utilisant cette formule à tenir compte des changements des valeurs des capacités calorifiques lorsque les constituants changent de phase.

3.5.4 TEMPÉRATURE DE FLAMME, TEMPÉRATURE D'EXPLOSION

Les réactions d'inflammation ou d'explosion sont des processus chimiques exothermiques très rapides. Les échanges thermiques avec le milieu extérieur n'ont pas le temps de s'effectuer. Ainsi, le **système chimique** a un comportement globalement **adiabatique** : $\Sigma (\delta Q) = 0$.

La chaleur dégagée par la réaction chimique sert essentiellement à élever la température du système chimique qui comprend les produits de réaction, le(s) réactif(s) en excès et éventuellement des corps inertes.

- Dans le cas d'une réaction d'inflammation *monobare*, la température finale atteinte par le système est appelée **température de flamme**.

$$\Sigma (\delta Q_p) = Q = \Delta H = 0$$

On décompose le processus d'inflammation en deux étapes :

1. réaction chimique monotherme et monobare à T_0 ,
2. échauffement des gaz de combustion, des produits résiduels et inertes de T_0 à T_{flam} par absorption de la chaleur dégagée par la réaction chimique.

$$\Delta H_{T_0}^0 + \Delta H_{T_0 \rightarrow T_{\text{flam}}}^0 = 0$$

$$\int_{T_0}^{T_{\text{flam}}} \left(\sum_j n_j C_{p,j} \right) dT = -\Delta H_{T_0}^0 \quad (3.28)$$

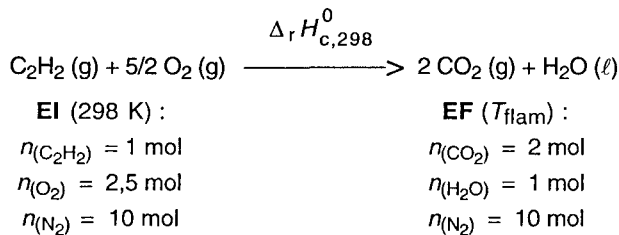
- Dans le cas d'un processus à volume constant nous avons, par un raisonnement et un calcul identiques :

$$\Delta U_{T_0}^0 + \Delta U_{T_0 \rightarrow T_{\text{exp}}}^0 = 0 \Rightarrow \int_{T_0}^{T_{\text{exp}}} \left(\sum_j n_j C_{v,j} \right) dT = -\Delta U_{T_0}^0 \quad (3.29)$$

T_{exp} , température finale du système, est appelée **température d'explosion**.

Exercice d'application 3.7

Calculer la température de flamme du chalumeau oxyacétylénique dans les conditions standard. On considérera la combustion de l'acétylène C_2H_2 dans une quantité stœchiométrique d'air. Pour les données nécessaires, utiliser les tableaux 3.1 et 3.2. On donne par ailleurs l'enthalpie standard de la réaction de combustion $\Delta_r H_c^0 = -1298.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'enthalpie de vaporisation de l'eau : $\Delta_r H_{\text{vap},373}^0 = 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



$T_{\text{flam}} > T_{\text{ébu}} \rightarrow$ changement d'état : $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta_r H_{\text{vap},373}^0$

La réaction de combustion étant très rapide, le système chimique aura un comportement globalement adiabatique ; d'où par application de l'équation (3.28) :

$$\Delta H_{298 \rightarrow T_{\text{flam}}}^0 = \int_{298}^{T_{\text{flam}}} \left(\sum_j n_j C_{p,j} \right) dT + n(\text{H}_2\text{O}) \Delta_r H_{\text{vap},373}^0 = -\Delta_r H_{c,298}^0$$

Nous pouvons calculer d'autre part le terme $\int_{298}^{T_{\text{flam}}} \left(\sum_j n_j C_{p,j} \right) dT$ en utilisant les capacités calorifiques molaires données dans le tableau 3.2 :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298 \rightarrow T_{\text{flam}}}^0 &= \int_{298}^{T_{\text{flam}}} \left(\sum_j n_j C_{p,j} \right) dT + \Delta_r H_{\text{vap},373}^0 \\ &= \int_{298}^{373} C_p(\text{H}_2\text{O})_{\ell} dT + \Delta_r H_{\text{vap},373}^0 + \int_{373}^{T_{\text{flam}}} C_p(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}} dT \\ &\quad + \int_{298}^{T_{\text{flam}}} [2 C_p(\text{CO}_2) + 10 C_p(\text{N}_2)] dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{298 \rightarrow T_{\text{flam}}}^0 &= 75,47 (373 - 298) + 40,70 \cdot 10^3 \\ &+ \left| 30,01 T + 10,71 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} - 0,33 \cdot 10^5 \frac{T^{-3}}{3} \right|_{373}^{T_{\text{flam}}} \\ &+ \left| 367,1 T + 60,80 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} + 8,54 \cdot 10^5 \frac{T^{-3}}{3} \right|_{298}^{T_{\text{flam}}}\end{aligned}$$

Les termes en T^{-3} sont très petits et donc négligeables. D'où :

$$\begin{aligned}\Delta H_{298 \rightarrow T_{\text{flam}}}^0 &= -1298,5 = 35,75 \cdot 10^{-3} T_{\text{flam}}^2 + 397,1 T_{\text{flam}} - 77,67 \cdot 10^{-3} = -(-1298,5) \\ 35,75 \cdot 10^{-3} T_{\text{flam}}^2 + 397,1 T_{\text{flam}} - 1376,2 \cdot 10^{-3} &= 0\end{aligned}$$

soit : $T_{\text{flam}} = 2773,2 \text{ K} \equiv 2500^\circ\text{C}$

T_{flam} calculée ici est la température théorique maximale. En pratique $T_{\text{flam}} < 2500^\circ\text{C}$, car il y a une perte de chaleur d'environ 10% de ΔH^0 .

3.6 ÉNERGIES (OU ENTHALPIES) DE LIAISON

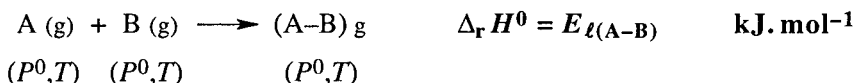
3.6.1 ÉNERGIE DE LIAISON COVALENTE

Nous avons vu (§ 3.3) que l'enthalpie de formation $\Delta_f H_{f,T}$ d'un composé correspond à la variation d'enthalpie accompagnant la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir des corps purs simples pris dans leur état physique le plus stable.

De même, nous pouvons considérer la formation d'un composé à partir de ses éléments pris à l'état atomique gazeux. Au cours d'une telle réaction, il va se former des liaisons chimiques entre les atomes conduisant au composé correspondant.

3.6.1.1 Molécules diatomiques

On appelle **énergie de liaison covalente** d'une molécule diatomique, l'énergie libérée lors de la formation d'une mole de cette molécule à l'état gazeux, à partir des atomes constitutifs pris à l'état gazeux.



La molécule A-B et les atomes A et B sont considérés à l'état de gaz parfait, sous la pression de référence $P^0 = 1 \text{ bar}$ à la température T .

L'enthalpie de la réaction inverse :



est appelée *enthalpie de rupture de liaison* ou **énergie de dissociation de liaison**, notée $D_{(A-B)}$. Pour une liaison donnée :

$$D_{(A-B)} = -E_{\ell(A-B)} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Remarque

En toute rigueur, l'énergie de liaison covalente $E_{\ell(A-B)}$ d'une molécule diatomique est définie par l'énergie interne libérée lors de la formation d'une mole de cette molécule à l'état gazeux, à partir des *atomes constitutifs pris à l'état gazeux*. Or pour une mole de gaz parfait :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT$$

Comme $RT = 2,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K, l'erreur commise en confondant $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ est généralement très faible ($\approx 0,5\%$ pour une liaison H-H par exemple, voir tableau 3.4) ce qui justifie l'utilisation *pratique* des enthalpies.

La formation d'une liaison est toujours **exothermique**. Inversement, la rupture d'une liaison nécessite de l'énergie et est donc toujours endothermique :

$$E_{\ell(A-B)} < 0 \qquad D_{(A-B)} > 0$$

La figure 3.2 illustre la relation entre ces deux grandeurs.

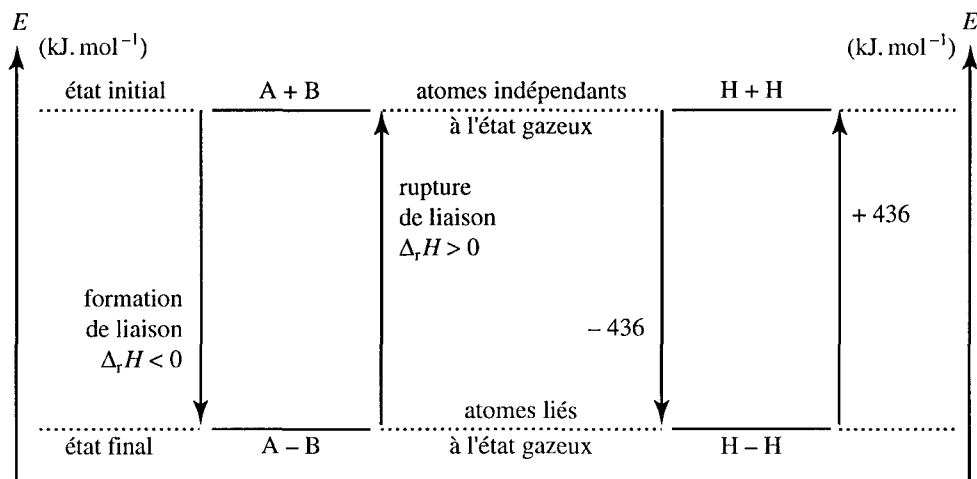
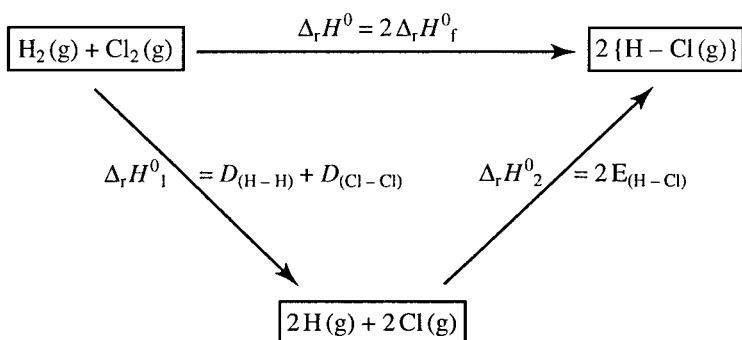


FIGURE 3.2 - FORMATION ET RUPTURE DE LIAISON

Soit, par exemple, la formation de la molécule HCl gazeux. Deux chemins de *formation* de cette molécule permettent de constituer un cycle thermochimique (diagramme de Hess) :



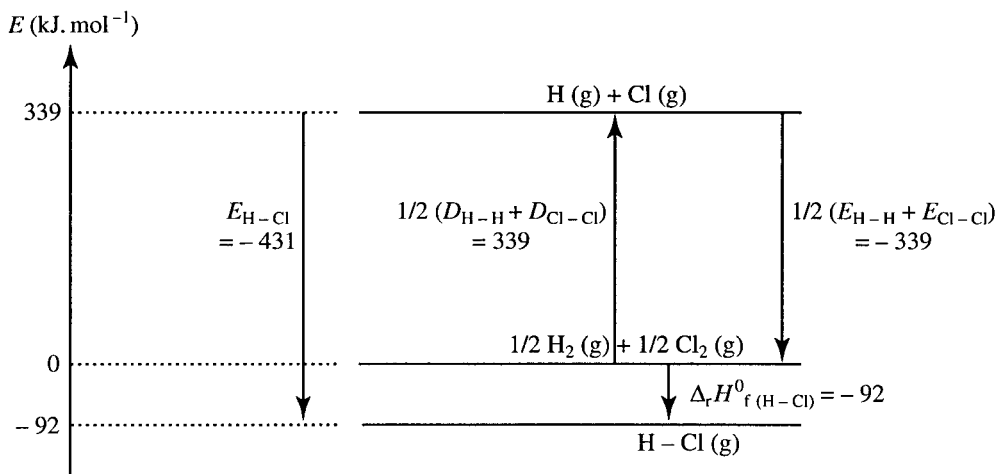
$$\Delta_r H^0 = 2 \Delta_r H_f^0(\text{HCl}) = D_{(\text{H}-\text{H})} + D_{(\text{Cl}-\text{Cl})} + 2 E_{(\text{H}-\text{Cl})}$$

soit
$$2 \Delta_r H_f^0(\text{HCl}) = 2 E_{(\text{H}-\text{Cl})} - \{E_{(\text{H}-\text{H})} + E_{(\text{Cl}-\text{Cl})}\}$$

Le cycle thermochimique ci-dessus met en évidence les deux enthalpies nécessaires au calcul de l'enthalpie de formation de la molécule HCl. Si on porte ces enthalpies sur un diagramme énergétique, on peut voir comment se positionnent les différentes énergies de réaction.

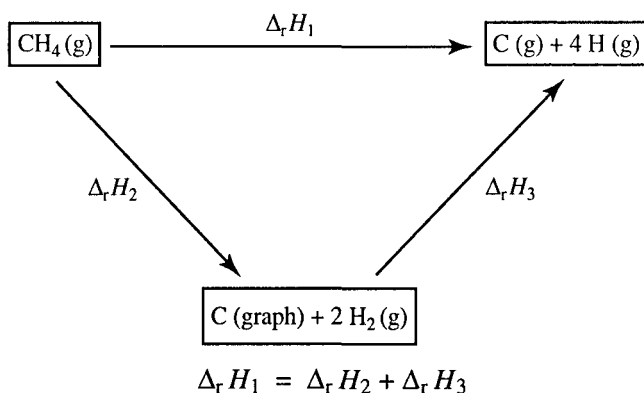
Si l'on connaît les énergies des liaisons des corps purs simples et l'enthalpie de formation de HCl, on peut alors calculer $E_{(\text{H}-\text{Cl})}$. Ainsi :

$$E_{(\text{H}-\text{Cl})} = -431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



3.6.1.2 Molécules polyatomiques

- Dans le cas des molécules polyatomiques contenant un seul type de liaison covalente, l'énergie de liaison peut être déterminée à partir de la réaction de dissociation. Prenons l'exemple d'une liaison C-H dans le méthane CH_4 :



soit :

$$4D_{(C-H)} = -\Delta_r H_f^0(CH_4)_g + L_{\text{sub}}(\text{graph}) + 2D_{(H-H)}$$

$$-4E_{(C-H)} = -(47,8) + 718,6 + 2(436) = 1665,3$$

$$E_{(C-H)} = -416,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- **Lorsque la molécule possède plusieurs types de liaison**, l'évaluation de l'énergie de l'une d'elles devient délicate. Le calcul peut encore se faire en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interactions entre les différentes liaisons de la molécule, ce qui est inexact et par conséquent introduit des incertitudes de l'ordre de plusieurs kilojoules.

En effet, les énergies de liaison dépendent de l'environnement électronique dans lequel les deux atomes formant la liaison se trouvent. Elles sont fonction notamment :

- de l'environnement atomique : $E_{(C-H)} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

H – CF ₃	– 446
H – CH ₃	– 438
H – C ≡ C – H	– 556
- de l'éventuelle délocalisation des électrons π : $E_{(C-H)} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

C – H	dans CH ₄	– 438
C – H	dans C ₆ H ₆ (benzène)	– 464
- de la multiplicité de la liaison : $E_{(C...C)} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

C – C	dans C ₂ H ₆	– 376
C = C	dans C ₂ H ₄	– 733
C ≡ C	dans C ₂ H ₂	– 965

Quelques valeurs moyennes d'énergies de liaison sont données dans le tableau 3.4. L'utilisation de ces valeurs moyennes pour le calcul de grandeurs énergétiques dans le cas de molécules polyatomiques introduit une *erreur systématique* significative.

Pour des valeurs plus précises des énergies de liaison, on se reportera à l'annexe 4.

TABLEAU 3.4 - ENERGIES DE LIAISON (VALEURS MOYENNES) EN kJ. mol⁻¹

Liaison	- E _ℓ	Liaison	- E _ℓ	Liaison	- E _ℓ
C - H	413	H - H	436	N - N	163
C - C	346	H - F	570	N - H	389
C - O	368	H - Cl	432	N - O	175
C - N	305	H - Br	366	N ≡ N	945
C - Cl	327	H - I	299	F - F	159
C - Br	285	O - H	463	Cl - Cl	243
C - I	213	O - O	139	Br - Br	193
C = C	615	O = O	498	I - I	151
C = O	728	S - S	266	I - Br	178
C ≡ C	835	S - H	343	I - Cl	210

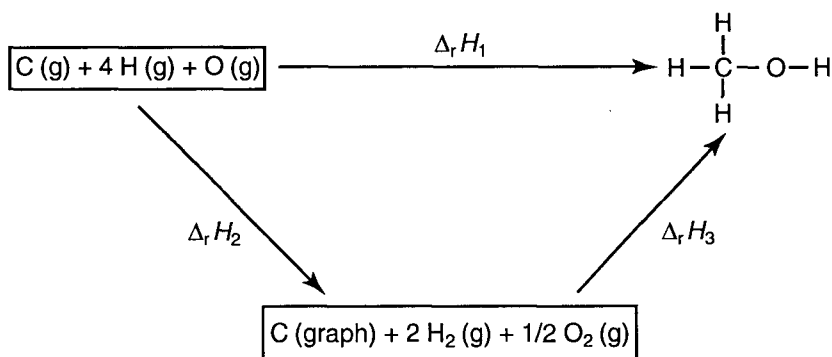
Exercice d'application 3.8

Calcul de l'énergie de liaison C-O dans la molécule CH₃OH. On donne :

$$\Delta_r H_{f,298}^0 (\text{CH}_3\text{OH})_g = -201,2 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$L_{\text{sub}}(\text{C, graph}) = 718,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Considérons deux voies de formation de la molécule CH₃OH en phase gazeuse



Loi de Hess :

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$$

$$3 E_{(\text{C-H})} + E_{(\text{C-O})} + E_{(\text{O-H})} = \{-L_{\text{sub}} + 2 E_{(\text{H-H})} + 1/2 E_{(\text{O=O})}\} + \Delta_r H_{f,298}^0 (\text{CH}_3\text{OH})_g$$

soit :

$$3 E_{(\text{C-H})} + E_{(\text{C-O})} + E_{(\text{O-H})} = -2041 \text{ kJ}$$

Si l'on admet l'hypothèse de l'*indépendance* des liaisons, ce qui revient à utiliser les valeurs moyennes des énergies de liaison, on peut écrire :

$$E_{(\text{C-H})} (\text{méthanol}) \approx E_{(\text{C-H})} (\text{méthane}) = -416 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$E_{(\text{O-H})} (\text{méthanol}) \approx E_{(\text{O-H})} (\text{eau}) = -463 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

ainsi :

$$E_{(\text{C-O})} (\text{méthanol}) \approx -330 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

La valeur donnée dans les tables thermochimiques est de $-387 \text{ kJ. mol}^{-1}$. Ce calcul contient donc 15% d'erreur, ce qui montre bien que :

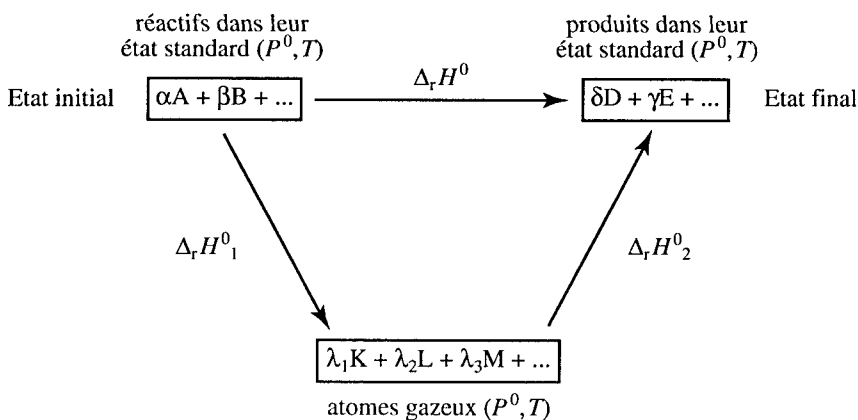
$$E_{(\text{C-H})} (\text{méthanol}) \neq E_{(\text{C-H})} (\text{méthane})$$

$$E_{(\text{O-H})} (\text{méthanol}) \neq E_{(\text{O-H})} (\text{eau})$$

3.6.2 DÉTERMINATION DES ENTHALPIES DE RÉACTION À PARTIR DES ÉNERGIES DE LIAISON

Soit la réaction en phase gazeuse : $\alpha A + \beta B + \dots \longrightarrow \delta D + \gamma E + \dots$

Cette réaction peut-être décomposée en deux étapes : la première comportant la rupture de toutes les liaisons dans les réactifs, la seconde correspondant à la formation de toutes les liaisons dans les produits à partir des atomes gazeux formés durant la première étape.



$$\Delta_r H^0 = \Delta_r H^0_1 + \Delta_r H^0_2$$

$$\Delta_r H^0_1 = -\alpha \left(\sum_i E_\ell \text{ dans A} \right) - \beta \left(\sum_i E_\ell \text{ dans B} \right) - \dots$$

$$\Delta_r H^0_2 = \delta \left(\sum_i E_\ell \text{ dans D} \right) + \gamma \left(\sum_i E_\ell \text{ dans E} \right) + \dots$$

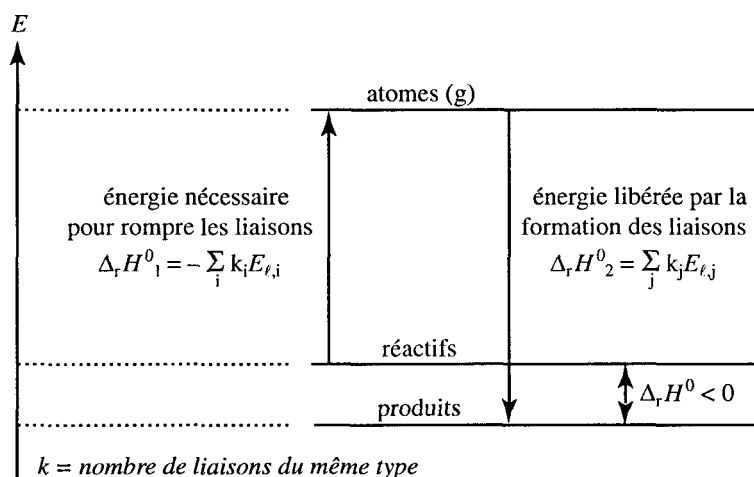
soit :
$$\Delta_r H^0 = \sum_i v_i E_{\ell,i} (\text{formées}) - \sum_j v_j E_{\ell,j} (\text{rompues}) \quad (3.31)$$

$$\Delta_r H^0 = \sum_i v_i E_{\ell,i} (\text{produits}) - \sum_j v_j E_{\ell,j} (\text{réactifs})$$

v_i étant le coefficient stœchiométrique de l'espèce i .

Nous pouvons ainsi *assimiler* une réaction chimique à la destruction des liaisons dans les réactifs et à la formation des liaisons dans les produits. Si les énergies de liaison des réactifs et des produits sont connues, l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$ peut être calculée.

Le diagramme suivant met en évidence le positionnement de $\Delta_r H^0$ par rapport aux différentes énergies de liaison.



Lorsque l'un des réactifs (ou des produits) n'est pas à l'état gazeux, il faut rajouter dans le cycle thermodynamique la chaleur latente correspondant au passage de ce constituant à l'état gazeux :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i v_i E_{\ell,i} (\text{produits}) - \sum_j v_j E_{\ell,j} (\text{réactifs}) + \lambda_k L_k \quad (3.32)$$

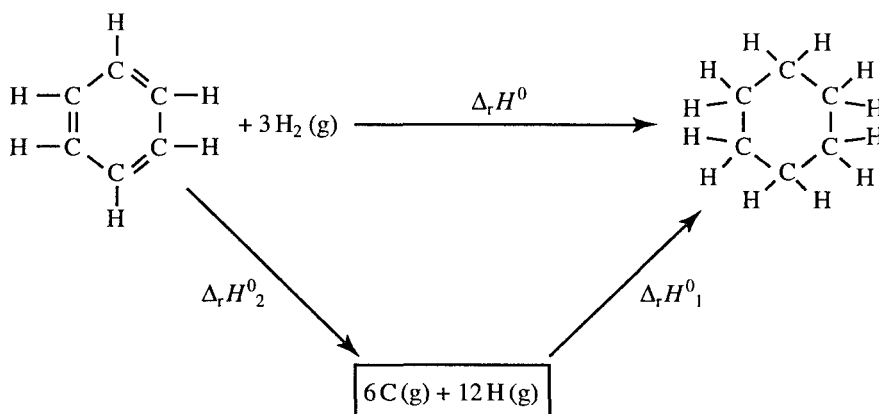
λ_k étant le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant k passant à l'état gazeux.

Lorsque les énergies de liaison utilisées dans ce calcul sont des valeurs moyennes, le résultat obtenu n'est qu'approximatif.

3.6.3 ÉNERGIE DE LIAISON ET STRUCTURE DES MOLÉCULES

La connaissance des énergies de liaison fournit des renseignements sur la stabilité et la structure des molécules. Par exemple la molécule de benzène C_6H_6 a longtemps été représentée par le modèle des électrons π localisés (formule de Kékulé). Voyons sur l'exemple suivant si cette représentation est correcte.

Considérons la réaction d'hydrogénation du benzène en cyclohexane :



L'enthalpie réelle (mesurée expérimentalement) vaut :

$$\Delta_r H_{\text{réelle}}^0 = -209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nous pouvons d'autre part évaluer l'enthalpie standard de cette réaction par le calcul, en utilisant les énergies de liaison :

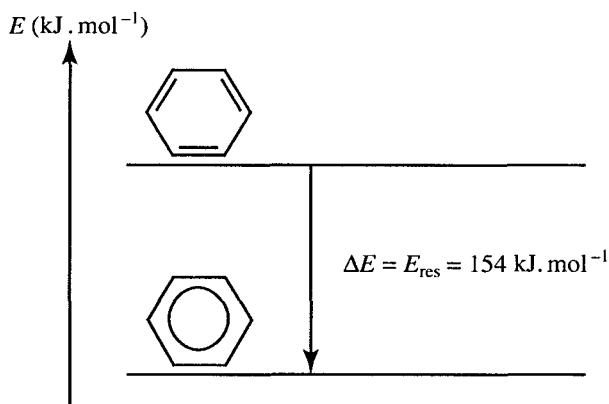
$$\Delta_r H_{\text{calcul}}^0 = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0$$

$$\Delta_r H_{\text{calcul}}^0 = 6 E_{\text{(C-C)}} + 12 E_{\text{(C-H)}} - \{3 E_{\text{(C-C)}} + 3 E_{\text{(C=C)}} + 6 E_{\text{(C-H)}} + 3 E_{\text{(H-H)}}\}$$

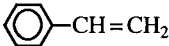
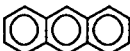
soit :

$$\Delta_r H_{\text{calcul}}^0 = -363 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On constate une différence absolue de $154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entre la valeur réelle et la valeur calculée. Cette différence importante nous indique que la représentation de la molécule de benzène avec des liaisons localisées ne reflète pas la réalité. Les 6 électrons π sont en fait délocalisés sur l'ensemble de la molécule. Cette délocalisation se traduit par une stabilisation de la molécule et correspond à une énergie appelée *énergie de stabilisation* ou *énergie de résonance*, E_{res} .

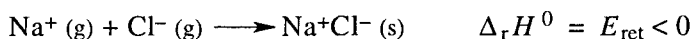


La stabilisation par délocalisation des électrons π est une caractéristique des composés comprenant des liaisons conjuguées. Plus le nombre de liaisons conjuguées est élevé, plus l'énergie de résonance est grande :

Molécule	Formule	E_{res} (kJ.mol ⁻¹)
Butadiène	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	15
Furanne		73
Benzène		155
Styrène		160
Naphtalène		330
Anthracène		500

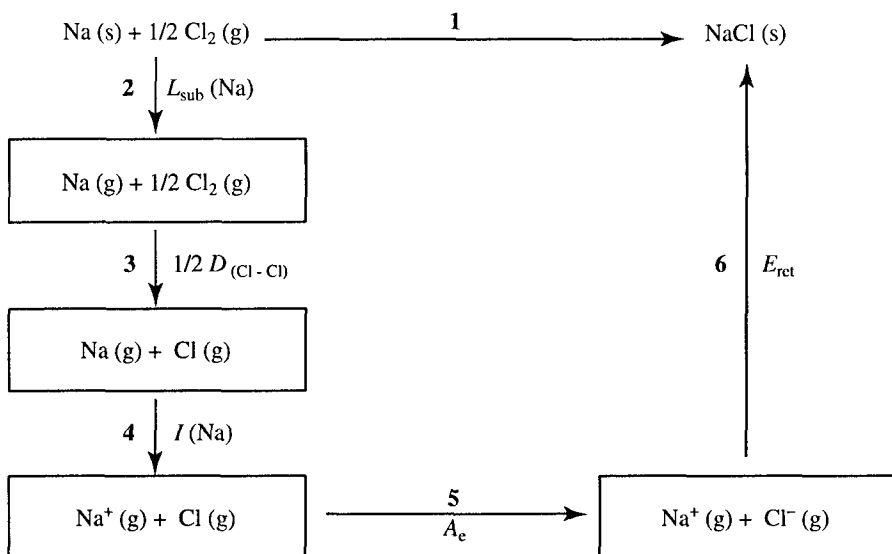
3.6.4 ÉNERGIE D'UN CRISTAL IONIQUE : ÉNERGIE RÉTICULAIRE

Un solide ionique possède une structure cristalline dans laquelle les ions positifs et négatifs s'alternent. Ils sont liés par des forces d'attraction coulombiennes. Ces composés possèdent une forte énergie de cohésion, appelée "énergie réticulaire" et notée E_{ret} . Cette énergie correspond essentiellement à la variation d'enthalpie associée à la formation d'une mole du solide cristallin (ionique) à partir de ses ions pris à l'état gazeux et infiniment loin l'un de l'autre. Soit par exemple l'énergie de réticulation de NaCl :



Cette énergie réticulaire n'est pas directement accessible par l'expérience, mais peut être déterminée par application de la loi de Hess utilisant une série de réactions. Le cycle thermochimique ainsi formé s'appelle *cycle de Born-Haber*.

Considérons la formation de NaCl solide par deux chemins différents :



La réaction (1) constitue le chemin direct :



Le chemin indirect est constitué de cinq étapes :

- sublimation d'une mole de sodium métallique :
 $\text{Na (s)} \longrightarrow \text{Na (g)} \quad \Delta_r H_2^0 = L_{\text{sub}} = 109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- dissociation d'une demi-mole de liaison Cl – Cl :
 $1/2 \text{Cl}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{Cl (g)} \quad \Delta_r H_3^0 = -1/2 E_{\text{Cl-Cl}} = 122 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ionisation d'une mole de Na gazeux (mettant en jeu l'énergie d'ionisation *I* du sodium) :
 $\text{Na (g)} \longrightarrow \text{Na}^+ \text{ (g)} + e^- \quad \Delta_r H_4^0 \approx I(\text{Na}) = 496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- formation de l'ion Cl⁻ à l'état gazeux (mettant en jeu l'affinité électronique *A_e* du chlore) :
 $\text{Cl (g)} + e^- \longrightarrow \text{Cl}^- \text{ (g)} \quad \Delta_r H_5^0 \approx A_e(\text{Cl}) = -348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- et finalement formation du cristal solide à partir des ions à l'état gazeux ce qui met en jeu *E_{ret}* :
 $\text{Na}^+ \text{ (g)} + \text{Cl}^- \text{ (g)} \longrightarrow \text{NaCl (s)} \quad \Delta_r H_6^0 = E_{\text{ret}}$

De la loi de Hess, on tire :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_f^0 = \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0 + \Delta_r H_4^0 + \Delta_r H_5^0 + \Delta_r H_6^0$$

$$E_{\text{ret}} = \Delta_r H_f^0 - \{L_{\text{sub}} + 1/2 D_{\text{(Cl-Cl)}} + I(\text{Na}) + A_e(\text{Cl})\}$$

Soit :

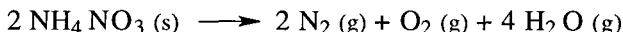
$$E_{\text{ret}}(\text{NaCl}) = -790 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

EXERCICES

Chaleurs de réaction : $\Delta_r U$, $\Delta_r H$

3.1 Déterminer et commenter la différence $\Delta_r H - \Delta_r U$ associée aux systèmes chimiques suivants. S'agit-il d'un travail effectué ou reçu par le système ?

a - décomposition explosive du nitrate d'ammonium :

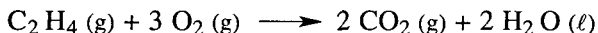


Cette réaction a été responsable d'une explosion destructive (576 morts) à Texas City, en 1947.

b - réduction de PbO solide par CO (g) :

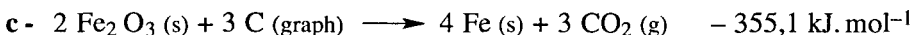
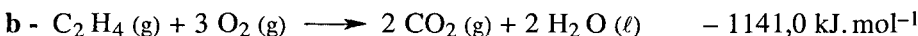


c - combustion de l'éthène par l'oxygène de l'air :

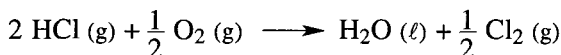


3.2 Estimer l'erreur relative commise en faisant l'approximation $\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0$ pour chaque réaction :

$$\Delta_r H_{298}^0$$



3.3 On considère la réaction suivante à 25°C :



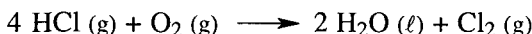
a - Compléter le tableau :

Composé	O ₂ (g)	Cl ₂ (g)	HCl (g)	H ₂ O (ℓ)	H ₂ O (g)
$\Delta_r H_{f,298}^0$ (kJ · mol ⁻¹)			- 93,2	- 285,6	

On donne $L_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O}) = 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C.

b - Calculer $\Delta_r H_{298}^0$ et $\Delta_r U_{298}^0$.

c - Que vaut $\Delta_r H_{298}^0$ pour la réaction :



Loi de Kirchoff

3.4 L'enthalpie standard de formation de l'eau à 25°C est égale à $-285,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calculer $\Delta_r H_{f,400}^0$.

Données :

- chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100°C : $L_{\text{vap}} = -40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- capacités calorifiques :

Composé	$\text{H}_2 \text{ (g)}$	$\text{O}_2 \text{ (g)}$	$\text{H}_2\text{O (l)}$	$\text{H}_2\text{O (g)}$
$C_p \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$29,97 + 4,18 \cdot 10^{-3} T$	$28,26 + 2,53 \cdot 10^{-3} T$	75,47	$30,01 + 10,71 \cdot 10^{-3} T$

Loi de Hess

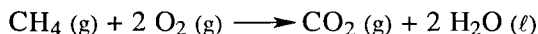
Cycle thermochimique (diagramme de Hess)

3.5 a - Définir l'enthalpie standard de formation $\Delta_r H_f^0$ d'un composé et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$.

b - Démontrer, à l'aide d'un cycle thermochimique approprié, la relation :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_r H_{f,i}^0$$

Vouz pourrez vous servir de la réaction :



3.6 Déterminer l'enthalpie standard de formation $\Delta_r H_{f,298}^0$ du méthanol $\text{CH}_3 \text{ OH (l)}$ à partir des chaleurs de combustion.

Composé	$\text{CH}_3 \text{ OH (l)}$	C (graph)	$\text{H}_2 \text{ (g)}$
$\Delta_r H_{c,298}^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 726,4	- 393,1	- 285,6

3.7 La combustion d'une mole d'un alcène $\text{C}_n \text{ H}_{2n}$ dégage 1409,8 kJ à 25°C et sous $P^0 = 1 \text{ bar}$. Déterminer sa formule.

On donne les enthalpies standard de formation :

Composé	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	$\text{H}_2\text{O (l)}$	$\text{C}_n \text{ H}_{2n} \text{ (g)}$
$\Delta_r H_{f,298}^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 393,1	- 285,6	52,4

3.8 Calculer la chaleur dégagée à 25°C et sous la pression atmosphérique par la combustion d'un litre d'éthanol à 95° (ce qui signifie 95% d'alcool en volume).

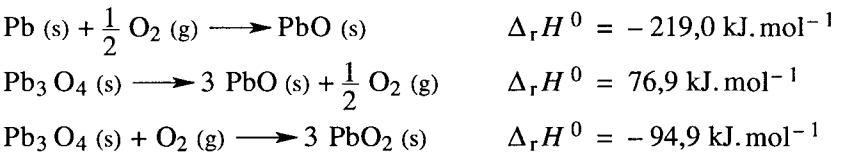
Données :

- densité de l'éthanol à 95° : $d = 0,79$
- enthalpies standard de formation :

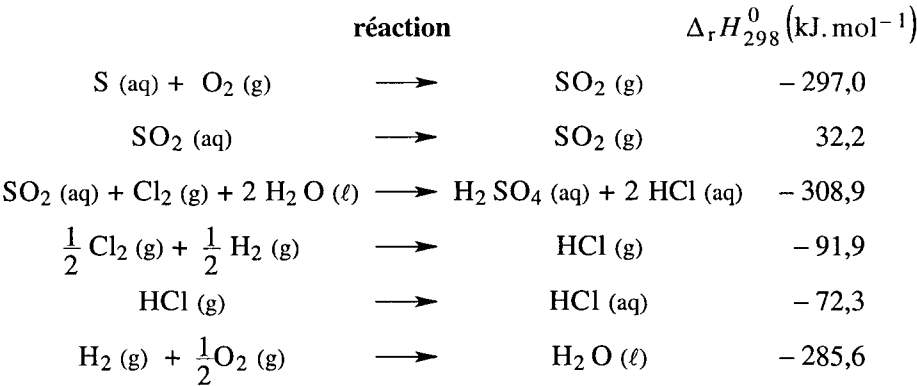
Composé	$C_2H_5OH\ (\ell)$	$CO_2\ (g)$	$H_2O\ (\ell)$
$\Delta_r H_f^0\ (kJ.mol^{-1})$	- 277,6	- 393,1	- 285,6

Combinaison algébrique d'équations bilan

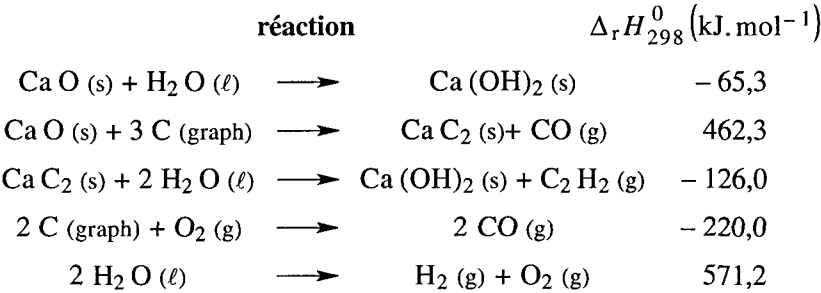
3.9 Calculer l'enthalpie standard de formation de $PbO_2\ (s)$ connaissant les enthalpies standard des réactions suivantes à 25°C :



3.10 Calculer l'enthalpie standard de formation de l'acide sulfurique H_2SO_4 en solution aqueuse à 25°C à partir des équations bilan suivantes :



3.11 L'acétylène $C_2H_2\ (g)$ est produit par action de l'eau sur le carbure de calcium $CaC_2\ (s)$. Connaissant les équations bilan suivantes, calculer l'enthalpie standard de formation de l'acétylène.



3.12 On considère la formation du chloroforme $\text{CHCl}_3 (\ell)$ par chloration du méthane $\text{CH}_4 (\text{g})$:



a - Calculer $\Delta_r H_{298}^0$ pour cette réaction à partir des équations suivantes :

réaction	$\Delta_r H_{298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{C (graph)} + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4 (\text{g})$	- 74,8
$\text{CHCl}_3 (\ell) + \frac{5}{4} \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} (\ell) + \frac{3}{2} \text{Cl}_2 (\text{g})$	- 373,2
$\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\ell)$	- 285,6
$\text{C (graph)} + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$	- 393,1

b - En déduire $\Delta_r U_{298}^0$.

c - On introduit 9,6 g de méthane dans un réacteur à l'instant $t = 0$ en présence de Cl_2 en excès. On détermine par pesée la masse du chloroforme (CHCl_3) formé à l'instant t : $m(\text{CHCl}_3) = 19,6 \text{ g}$.

Déterminer :

- 1 - l'avancement de réaction, ξ_t
- 2 - le taux de conversion du CH_4
- 3 - la quantité de chaleur libérée ou absorbée par la réaction chimique à volume constant.

Calorimétrie

3.13 On veut déterminer la capacité calorifique (la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter de 1 K la température du réacteur (bombe calorimétrique) et de ses accessoires) d'un calorimètre adiabatique contenant 4 kg d'eau pure.

On place 0,977 g d'acide benzoïque $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COOH}$ dans la bombe calorimétrique. On mesure une élévation de 1,244 K après combustion de l'acide benzoïque avec une quantité stœchiométrique de dioxygène.

Calculer la capacité calorifique C (également appelée *constante de calorimètre*) de ce calorimètre.

Données :

- $C_p (\text{H}_2\text{O})_\ell = 4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- enthalpies standard de formation :

Composé	$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COOH (s)}$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2 \text{O} (\ell)$
$\Delta_r H_{f, 298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 381,6	- 393,1	- 285,6

- on négligera la chaleur absorbée par les produits de réaction.

3.14 4,324 g de D-glucose $C_6H_{12}O_6$ sont placés dans une bombe calorimétrique de 4,00 L. La bombe est remplie de dioxygène sous une pression de 1 bar à 25°C et portée ensuite dans un calorimètre adiabatique contenant 5,0 L d'eau à 25°C. La combustion du glucose est déclenchée par une étincelle.

On mesure, après la réaction, une élévation de température de 2,922°C. La capacité calorifique de la bombe et de ses accessoires est $C = 2152,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

- La réaction de combustion est-elle complète ?
- Quelle est la pression finale dans la bombe calorimétrique ?
- Calculer la chaleur molaire de la réaction de combustion du glucose à volume constant.
- Calculer l'enthalpie de la réaction de combustion $\Delta_r H_c^0$ du glucose.
- Calculer l'enthalpie standard de formation du glucose.

Données :

- on négligera les volumes occupés par le glucose et l'eau devant ceux des gaz.
- les chaleurs molaires C_v seront considérées constantes dans l'intervalle [25 ; 30]°C.

Composé	$CO_2 \text{ (g)}$	$H_2O \text{ (l)}$	$O_2 \text{ (g)}$
$\Delta_r H_{f, 298}^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{)}$	- 393,1	- 285,6	
$C_v \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{)}$	37,12	75,06	29,41

ÉNERGIES DE LIAISON COVALENTE

3.15 Calculer à 298 K :

- l'énergie de liaison O – H dans l'eau,
- l'énergie de liaison O – O dans l'eau oxygénée en supposant que $E_{(O-H)}$ a la même valeur dans H_2O et H_2O_2 .

Données :

$$\Delta_r H_{f, 298}^0 (H_2O) = - 285,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad , \quad \Delta_r H_{f, 298}^0 (H_2O_2) = - 132,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{(O=O)} = - 498,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad , \quad E_{(H-H)} = - 436,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{\text{vap}, 298}^0 (H_2O) = 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.16 Enthalpie standard de formation du benzène, $\Delta_r H_f^0 (C_6H_6)$.

- Calculer $\Delta_r H_f^0 (C_6H_6)$ sachant que la combustion d'une mole de benzène liquide, à 25°C sous un bar, libère 3264,5 kJ.

- b -** Calculer cette même énergie en supposant les liaisons localisées dans la molécule de benzène (formule de Kékulé).
- c -** Interpréter la différence entre les valeurs calculées en a - et en b -. Comment appelle-t-on cette quantité d'énergie ?

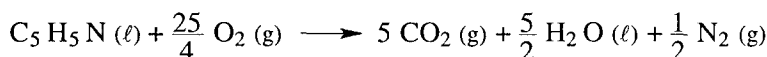
Données à 298 K :

- $\Delta_r H_{\text{sub}}^0$ (graph) = 716,7 kJ.mol⁻¹ $\Delta_r H_{\text{vap}}^0$ (C₆H₆) = 33,4 kJ.mol⁻¹
- $\Delta_r H_f^0$ (CO₂)_g = - 393,1 kJ.mol⁻¹ $\Delta_r H_f^0$ (H₂O)_ℓ = - 285,6 kJ.mol⁻¹
- Energies de liaisons (kJ.mol⁻¹)

C - H	C - C	C = C	C = O	O = O	O - H
- 413,0	- 347,3	- 614,4	- 799,0	- 498,5	- 462,5

3.17 Etude de la pyridine

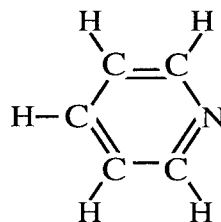
- a -** Calculer l'enthalpie standard de formation $\Delta_r H_f^0$ de la pyridine en phase gazeuse à 298 K à partir des données ci-dessous :



Données à 298 K :

- $\Delta_r H_c^0$ (py)_ℓ = - 2779,5 kJ.mol⁻¹ Point d'ébullition (py) = 115°C
- $\Delta_r H_f^0$ (CO₂)_g = - 393,1 kJ.mol⁻¹ $\Delta_r H_f^0$ (H₂O)_ℓ = - 285,6 kJ.mol⁻¹
- L_{vap} (py) = 40,4 kJ.mol⁻¹ L_{sub} (C, graph) = 716,7 kJ.mol⁻¹

- b -** Calculer cette même grandeur en supposant que la pyridine est représentable par la formule développée suivante :



Energies de liaison en kJ.mol⁻¹ :

C - H	C - C	C = C	C - N	C = N	H - H	N - H	N ≡ N
- 413,0	- 347,3	- 614,4	- 291,3	- 614,4	- 435,5	- 390,4	- 945,5

- c -** Comparer les résultats obtenus en a - et en b -. Conclusion ?

Énergie réticulaire

3.18 L'énergie réticulaire d'un solide ionique cristallin est l'énergie libérée par la formation d'une mole d'entités élémentaires du cristal à partir d'ions pris initialement à l'état gazeux et infiniment éloignés les uns des autres.

En réalité, il s'agit de la variation d'énergie interne associée à la transformation étudiée ; la faible valeur du terme en RT permet de la confondre avec la variation d'enthalpie. C'est pour cela que les calculs se font par le cycle de Born-Haber qui est un cycle enthalpique.

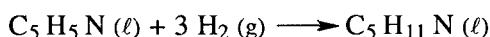
Calculer l'énergie réticulaire du bromure de potassium KBr, à 25°C, à partir des données ci-dessous :

- $\Delta_r H_f^0 (\text{KBr})_{\text{cristal}} = -392,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $L_{\text{sub}} (\text{K}) = 89,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $L_{\text{vap}} (\text{Br}_2) = 29,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Energie de liaison $E_{\ell} (\text{Br}-\text{Br}) = -192,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Affinité électronique du brome : $A_e (\text{Br}) = -328,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Energie d'ionisation du potassium : $I(\text{K}) = 418,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réactions d'hydrogénation

3.19 Les enthalpies standard de combustion de la pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} (\ell)$ et de la pipéridine $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} (\ell)$ sont respectivement $-2782,4$ et $-3431,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

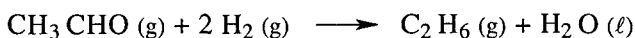
Calculer l'enthalpie standard de la réaction d'hydrogénation de la pyridine en pipéridine à 25°C :



Données :

- $\Delta_r H_{f, 298}^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{g}} = -241,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r H_{\text{vap}, 298}^0 (\text{H}_2\text{O}) = L_{\text{vap}} = 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.20 La réduction de l'éthanal par l'hydrogène en présence d'un catalyseur (Pt) conduit à l'éthane :



Calculer l'enthalpie standard de cette réaction en utilisant :

- a - un cycle thermochimique (diagramme de Hess) approprié,
- b - les enthalpies standard de formation,
- c - les énergies (enthalpies) de liaison. Discuter les résultats obtenus.

Données :

Enthalpies standard	CH ₃ CHO (g)	C ₂ H ₆ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O (g)	CO ₂ (g)
$\Delta_r H_{f,298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 166,2	- 84,6		- 241,6	- 393,1
$\Delta_r H_{c,298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 1193,0	- 1560,0	- 285,6		

Energies de liaison	C – C	C – H	C – O	C = O	O – H	H – H
E_ℓ (kJ.mol ⁻¹)	- 348	- 413	- 351	- 732	- 462	- 436

$$\Delta_r H_{\text{vap},298}^0 (\text{H}_2\text{O}) = 44,0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Combustion d'un alcane

3.21 a - Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion d'un alcane de formule générale C_n H_{2n+2} dans les conditions standard à 25°C.

b - Etablir l'expression de l'enthalpie standard de combustion $\Delta_r H_{c,298}^0$ d'un alcane quelconque en fonction de *n*, à partir des données thermodynamiques suivantes :

Enthalpies standard de formation	CO ₂ (g)	H ₂ O (ℓ)
$\Delta_r H_{f,298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 393,1	- 285,6

Energies de liaison	C – C	C – H	H – H
E_ℓ (A–B) (en kJ.mol ⁻¹)	- 348	- 413	- 436

Enthalpie de sublimation du graphite : $L_{\text{sub}} = 716,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

c - Rossini a établi expérimentalement que cette enthalpie peut se mettre sous la forme :

$$\Delta_r H_{c,298}^0 = - (657n + 251) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Comparer avec le résultat précédent.

Sachant que le pouvoir calorifique d'un carburant représente la chaleur cédée par 1 kg de combustible, établir l'expression (en fonction de *n*) du pouvoir calorifique d'un alcane.

Température de flamme/pression d'explosion

3.22 Si on brûle un composé à pression constante, dans des conditions adiabatiques telles que la chaleur mise en jeu est utilisée uniquement pour le chauffage des gaz produits, la température maximale atteinte est appelée **température de flamme adiabatique**.

Le propane C_3H_8 est un gaz largement utilisé comme combustible domestique, et de plus en plus comme carburant pour des véhicules à moteur.

- a - Calculer la chaleur dégagée par la combustion de 22,0 g de propane gazeux, à 298 K et sous la pression atmosphérique.
- b - Calculer la température de flamme de la combustion du propane à la pression constante ($P = 1$ bar) lorsqu'il est brûlé avec la quantité théorique de dioxygène pur.
- c - En considérant que la combustion du propane a lieu dans un récipient indilatable (un moteur de voiture par exemple) de 2,0 L avec la quantité théorique d'air :
 - 1 - calculer la chaleur molaire libérée par la combustion d'une mole de propane à 25°C,
 - 2 - calculer la température finale et la pression finale (appelée aussi pression d'explosion) atteinte dans le récipient.

Données à 298 K :

- $\Delta_r H_f^0 (C_3H_8)_g = -104,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r H_f^0 (CO_2)_g = -393,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r H_f^0 (H_2O)_l = -285,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Capacités calorifiques molaires :

Composé	$C_p (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_v (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$N_2 (g)$	$28,51 + 3,60 \cdot 10^{-3} T$	$20,20 + 3,60 \cdot 10^{-3} T$
$CO_2 (g)$	$32,86 + 14,23 \cdot 10^{-3} T$	$23,61 + 15,81 \cdot 10^{-3} T$
$H_2O (g)$	$30,52 + 10,31 \cdot 10^{-3} T$	$21,84 + 11,65 \cdot 10^{-3} T$
$H_2O (l)$	75,48	75,06

On considère que l'air est composé de 20% O_2 et 80% N_2 .

ÉLÉMENTS DE RÉPONSE

3.2 a - 0%

b - 0,8%

c - 2,1%

3.3 b - $\Delta_r H_{298}^0 = -101 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_r U_{298}^0 = -105,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

c - $\Delta_r H_{298}^0 = -202 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.6 $\Delta_r H_{f,298}^0 = -237,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.7 $\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)}$

3.8 $Q = -22\,283 \text{ kJ/L d'éthanol}$

3.9 $\Delta_r H_f^0 [\text{PbO}_2 \text{ (s)}] = -276,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.10 $\Delta_r H_{f,298}^0 (\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{aq}} = -880,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.11 $\Delta_r H_{f,298}^0 (\text{C}_2\text{H}_2) = 227,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.12 a - $\Delta_r H_{298}^0 = -87,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b - $\Delta_r U_{298}^0 = -105,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.13 $C = 5015,5 \text{ J}$

3.14 a - oui

b - 1,013 bar

c - $Q_{v(m)} = \Delta_r U_c^0 = -2803,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

d - $\Delta_r H_c^0 = -2803,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

e - $\Delta_r H_f^0 (\text{glucose}) = -1269,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.15 a - $E_\ell (\text{O-H}) = -463,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b - $E_\ell (\text{O-O}) = -140,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.16 a - $\Delta_r H_f^0 (\text{C}_6\text{H}_6)_\ell = 49,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b - $\Delta_r H_f^0 (\text{C}_6\text{H}_6)_\ell = 209,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

c - $E_{\text{res}} = -160,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.17 a - $\Delta_r H_f^0 (\text{py})_g = 140,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b - $\Delta_r H_f^0 (\text{py})_g = 250,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.18 $E_{\text{ret}} = -685 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.19 $\Delta_r H_{\text{hyd}, 298}^0 = 207,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.20 a - $\Delta_r H^0 = -204,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b - idem

c - $\Delta_r H^0 = -190 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.21 b - $\Delta_r H_f^0(\text{C}_n \text{H}_{2n+2}) = -(42 + 21,4 n) \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r H_{298}^0 = -(657,3 n + 243,6) \text{ kJ.mol}^{-1}$

c - $Q = -(657 n + 251).10^3/(14 n + 2) \text{ kJ}$

3.22 a - $Q = \Delta H = -1108,75 \text{ kJ}$

b - $T_{\text{flam}} \leq 4932 \text{ K}$

c - $Q = \Delta U = -1105,3 \text{ kJ} \quad ; \quad P_{\text{exp}} = 1570 \text{ bar}$

CHAPITRE 4

DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

ENTROPIE

4.1 ÉVOLUTION SPONTANÉE ET NON SPONTANÉE

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie d'après lequel l'énergie ne peut être ni créée ni détruite mais peut seulement se transformer en différentes formes.

Le premier principe nous permet également de prévoir la quantité d'énergie échangée par un système avec le milieu extérieur (voir chapitre 2). Ainsi nous avons relié les échanges calorifiques observés au cours d'une réaction chimique aux variations des deux fonctions d'état, énergie interne (U) et enthalpie (H).

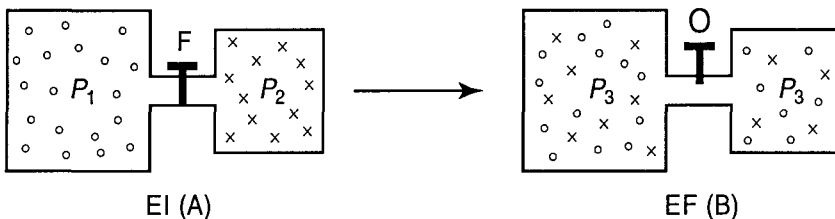
Enfin, le premier principe seul permet d'affirmer qu'entre deux états A et B les transformations :

$$\begin{array}{llll} A \longrightarrow B & \Delta H = H_b - H_a & \text{ou} & \Delta U = U_b - U_a \\ B \longrightarrow A & \Delta H = H_a - H_b & \text{ou} & \Delta U = U_a - U_b \end{array}$$

sont possibles. Or l'expérience montre que lorsqu'une transformation est spontanée, la transformation inverse ne se produit pas spontanément ; elle ne peut être éventuellement réalisée que par apport d'énergie du milieu extérieur.

Exemple 4.1

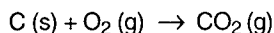
Lorsque l'on met en communication deux récipients contenant chacun un gaz différent, le mélange des deux gaz est spontané.



D'après le premier principe, la transformation $B \rightarrow A$ est possible. Mais en réalité on n'observe jamais la séparation de ces deux gaz sans intervention extérieure.

Exemple 4.2

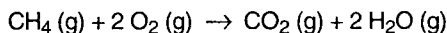
Il en est de même pour les systèmes chimiques. Un mélange carbone-oxygène conduit spontanément au dioxyde de carbone à 100°C :



La réaction inverse, bien qu'elle soit concevable d'après le premier principe, n'est jamais spontanée sans intervention extérieure.

Exemple 4.3

Le gaz naturel CH_4 donne une réaction de combustion spontanée dans l'air :



La réaction inverse n'est pas spontanée. Si c'était le cas, on pourrait produire un combustible à partir de produits abondants et bon marché et il n'y aurait donc plus de crise d'énergie.

On peut généraliser ces constatations sans prolonger la liste des exemples :

Les transformations spontanées (ou naturelles) ne sont pas renversables dans les conditions où elles se produisent.

C'est-à-dire qu'un système isolé évolue toujours vers un même *état final*. L'évolution du système vers l'*état final* est une évolution spontanée : elle se déroule sans intervention extérieure.

4.2 DEUX FACTEURS D'ÉVOLUTION SPONTANÉE : ÉNERGIE ET DÉSORDRE

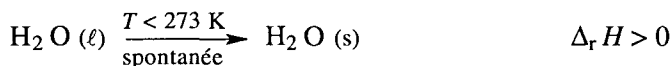
L'une des préoccupations majeures de la thermodynamique est de prévoir si une transformation est spontanée ou non. D'une façon générale, lorsque l'état final est plus stable que l'état initial du système, la transformation sera spontanée dans des conditions données. Dans le cas des réactions chimiques, on compare l'ensemble des produits (EF) et l'ensemble des réactifs (EI). Une réaction pour laquelle les réactifs sont plus stables que les produits n'est pas spontanée.

Certaines transformations sont spontanées dans toutes les conditions, certaines transformations sont non spontanées dans toutes les conditions. Mais **la plupart des transformations sont spontanées dans certaines conditions et non spontanées dans d'autres conditions.**

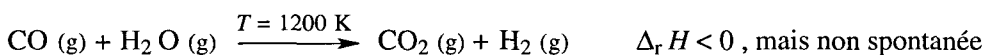
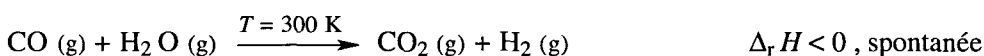
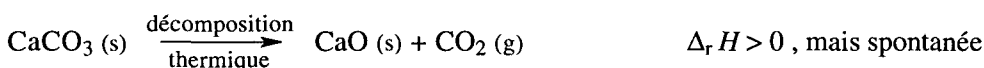
En ce qui concerne les systèmes chimiques, on constate que la plupart des réactions spontanées sont des réactions exothermiques : l'énergie du système final formé des produits de réaction mesurée par son enthalpie est inférieure à celle du système chimique de l'état initial.

$$\Delta_r H_T < 0 \quad (\text{réaction exothermique})$$

Mais l'expérience montre que toutes les réactions exothermiques ne sont pas spontanées, autrement dit toutes les réactions spontanées ne sont pas exothermiques. Par exemple, la congélation de l'eau au-dessous de 0°C est une transformation spontanée mais endothermique :



On peut donner d'autres exemples :



Le signe de la variation d'enthalpie ΔH ou d'énergie interne ΔU ne constitue pas à lui seul un critère de spontanéité d'une transformation chimique ou physique.

4.2.1 NOTION D'ENTROPIE

Il existe un deuxième facteur qui détermine le caractère spontané ou non d'une évolution : *l'état de désordre* du système, avant et après la transformation. Considérons par exemple la sublimation spontanée du dioxyde de carbone à température ambiante :



Malgré le facteur énergétique défavorable ($\Delta_r H_{\text{sub}, 298}^0 \gg 0$: transformation endothermique), la sublimation de CO_2 est spontanée. En effet, cette transformation est accompagnée d'une augmentation du **désordre** du système. Dans le solide, les molécules de CO_2 sont rangées dans un réseau moléculaire organisé. Or la distribution des molécules de CO_2 en phase gazeuse est complètement irrégulière : l'état final du système est plus désordonné que l'état initial. Le facteur de **désordre** prédomine donc vis-à-vis du facteur **énergétique**.

La quantité de désordre d'un système telle qu'on vient de la définir peut être quantifiée par une grandeur thermodynamique appelée **entropie**.

4.2.2 INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

D'après la thermodynamique statistique, l'entropie, qui représente l'état de désordre d'un système de particules, s'exprime par la relation de Boltzmann :

$$S = k \ln \Omega \quad (\text{pour une molécule}) \quad (4.1a)$$

$$S = R \ln \Omega \quad (\text{pour une mole}) \quad (4.1b)$$

avec k : constante de Boltzmann $= R / N_A$

Ω : nombre d'états microscopiques (supposés équiprobables) correspondant à un état macroscopique.

Rappel

État macroscopique : état du système défini par les variables d'état macroscopiques P, T, V , concentration, etc.

État microscopique : état du système (de la matière) défini par la position, la vitesse et l'énergie de toutes les particules constituant le système à un instant t .

◆ **Raisonnement sur un exemple simple**

Soit 2 pièces de monnaie identiques :

3 états d'arrangement possibles :	pile + pile : état 1
	pile + face : état 2
	face + face : état 3
⇒ une seule façon de réaliser l'état 1 : pile + pile	
⇒ une seule façon de réaliser l'état 3 : face + face	
⇒ mais 2 façons de réaliser l'état 2 : pile ₍₁₎ + face ₍₂₎	
	face ₍₁₎ + pile ₍₂₎

Si l'on jette ces deux pièces (rien ne permettant de distinguer une pièce de l'autre), la probabilité de réaliser l'état 2 (pile + face) est plus grande (2 chances sur 4) que celle de réaliser l'état 1 ou l'état 3 (1 chance sur 4). L'état le plus probable, c'est-à-dire l'état auquel correspond le plus grand nombre de possibilités de réalisation est l'état 2.

Un système évolue d'un état initial vers un état final parce que l'état final est le plus probable. Or le calcul statistique montre que la probabilité de réalisation d'un état macroscopique est d'autant plus grande que le nombre d'états microscopiques correspondants est élevé. On peut dire, d'autre part, que, plus le nombre d'états microscopiques est élevé, plus le système est désordonné, autrement dit, plus son entropie est grande.

◆ *Pour un système isolé*

Soit Ω_1 , le nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique 1 et Ω_2 , le nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique 2.

Si $\Omega_2 > \Omega_1$, l'état 2 est plus désordonné que l'état 1 (son entropie est plus grande)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} > 0 : \text{évolution spontanée } 1 \Rightarrow 2$$

Pour une substance donnée, les particules constituantes sont plus ordonnées à l'état solide qu'à l'état liquide. Le désordre est maximal à l'état gazeux :

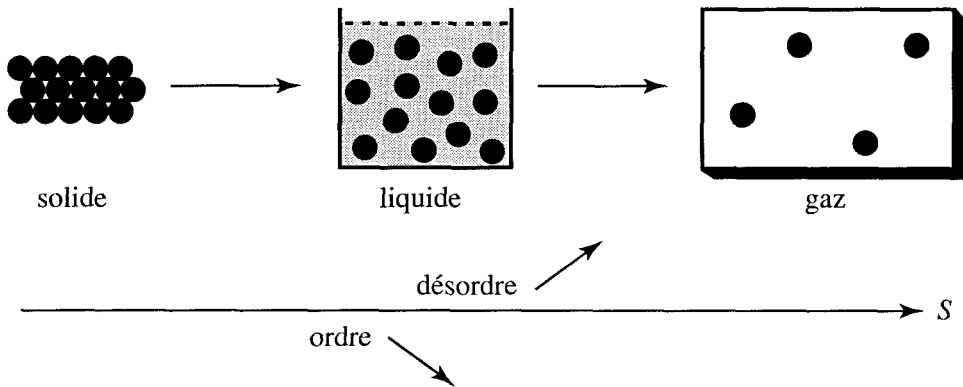


FIGURE 4.1 - ETAT PHYSIQUE DE LA MATIÈRE ET DÉSORDRE

Au cours de transformations accompagnées d'un mélange de particules ou d'une dispersion croissante de particules, le désordre du système donc l'entropie augmente : vaporisation d'un liquide, expansion d'un gaz, sublimation d'un solide, réaction chimique accompagnée d'une augmentation du nombre total de moles.

4.3 DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ENTROPIE, FONCTION D'ÉTAT

Le deuxième principe de la thermodynamique introduit en 1854 par Clausius (physicien allemand) traduit l'effet du facteur de *désordre* pour une transformation spontanée. Ce principe affirme que tout système est caractérisé par une fonction d'état extensive appelée entropie et notée S . Cette fonction est définie de la façon suivante :

Au cours d'une transformation spontanée, l'entropie de l'univers (système + milieu extérieur) ne peut que croître. Sa variation est nulle pour une transformation réversible et positive pour une transformation irréversible.

Cette triple affirmation se traduit par l'inégalité :

$$dS = \delta S_i + \delta S_e \geq 0 \quad (4.2a)$$

δS_i : variation d'entropie liée aux modifications internes au système ($\equiv$ création d'entropie). $\delta S_i = 0$ pour une transformation réversible

$\delta S_i > 0$ pour une transformation irréversible

δS_e : variation d'entropie accompagnant les échanges thermiques avec le milieu extérieur $\delta S_e = \delta Q/T$ où δQ est la quantité élémentaire de chaleur échangée par le système à la température T .

Remarque

Pour un système isolé ($Q = 0$), $\delta S_e = 0$ et donc il vient :

$$dS = dS_{\text{sys}} = \delta S_i$$

la variation d'entropie est, dans ce cas, maximale.

◆ Pour une transformation finie :

$$\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_e \geq 0 \quad (4.2b)$$

$$\text{Avec : } \Delta S_i = \int_{EI}^{EF} \delta S_i \quad \text{et} \quad \Delta S_e = \int_{EI}^{EF} \delta S_e = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T}$$

◆ Pour une transformation réversible :

$\delta S_i = 0$ et donc $\delta S = \delta S_e$. Lorsqu'un système évolue spontanément d'un état A à un état B à la température T , la variation d'entropie dS_{sys} correspondante s'écrit :

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \quad (4.3)$$

$\delta Q_{\text{rév}}$ étant la quantité élémentaire de chaleur échangée avec le milieu extérieur, la transformation s'effectuant sur un chemin réversible. Et donc :

$$\Delta S_{\text{sys}} = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

A température T constante ($\approx T_{\text{ext}}$) :

$$\Delta S_{\text{sys}} = S_B - S_A = \frac{Q_{\text{rév}}}{T_{\text{ext}}} \quad (4.4)$$

$Q_{\text{rév}}$ est ici la quantité de chaleur échangée au cours du processus réversible à la température T_{ext} .

Remarque

S étant une fonction d'état, la variation d'entropie du système ΔS_{sys} est toujours la même pour les mêmes EI et EF d'un système au cours d'une transformation, quelque soit la façon d'effectuer cette transformation. La variation d'entropie d'un système peut donc être calculée en considérant un chemin d'évolution fictif ayant les mêmes états initial et final.

4.4 EXEMPLES DE CALCUL DE VARIATION D'ENTROPIE

4.4.1 TRANSFORMATION RÉVERSIBLE

La détente (expansion) isotherme réversible d'un gaz parfait constitue un exemple illustratif simple. Sachant que $\Delta U = f(T)$ (d'après la loi de Joule) :

$$\Delta U = Q_{\text{rév}} + W_{\text{rév}} = 0$$

$$Q_{\text{rév}} = -W_{\text{rév}} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad [\text{voir chap. 2, relation (2.6)}]$$

La variation d'entropie du système qui accompagne l'expansion du gaz s'écrit donc :

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (4.5)$$

La transformation étant réversible, le travail fourni par le système sera égal au travail reçu par le milieu extérieur. Par conséquent la chaleur reçue par le système est égale à la chaleur cédée par le milieu extérieur :

$$Q_{\text{ext}} = -Q_{\text{sys}} = -Q_{\text{rév}} = -nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

d'où :

$$\Delta S_{\text{ext}} = -nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

et :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = 0$$

L'augmentation de l'entropie du système est égale à la diminution de l'entropie du milieu extérieur, par conséquent l'entropie de l'univers reste constante. **Il y a conservation de l'entropie de l'univers au cours d'une transformation réversible.**

Exercice d'application 4.1

Calculer la variation d'entropie de n moles d'un gaz parfait au cours d'une détente réversible et isotherme, la pression passant de P_1 à P_2 (application numérique pour $n = 0,5$ mol, $P_2 = P_1 / 4$). Le résultat est-il en accord avec le second principe ?

La variation d'entropie du système vaut, d'après la relation (4.5) :

$$\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Pour un gaz parfait : $V_2 / V_1 = P_1 / P_2$

$$\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = 0,5R \ln 4$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 5,76 \text{ J.K}^{-1} > 0$$

La détente étant réversible :

$$\Delta S_{\text{ext}} = -\frac{Q_{\text{rév}}}{T} = -nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nR \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

d'où : $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$, en accord avec le second principe

4.4.2 TRANSFORMATION IRRÉVERSIBLE

Considérons cette fois-ci la détente isotherme et irréversible d'un gaz parfait. La variation d'entropie du système au cours de cette transformation irréversible sera la même que celle de la transformation réversible évoluant du même état initial au même état final :

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = -\frac{W_{\text{rév}}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) > 0$$

Puisque la transformation est isotherme, on a aussi :

$$\Delta U = Q_{\text{irr}} + W_{\text{irr}} = 0$$

$$Q_{\text{irr}} = -W_{\text{irr}} = P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) \quad [\text{voir chap. 2, relation (2.7)}]$$

Et donc pour le milieu extérieur :

$$\Delta S_{\text{ext}} = -\frac{Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{W_{\text{irr}}}{T} = -\frac{P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)}{T} < 0$$

Sachant que $|W_{\text{rév}}| > |W_{\text{irr}}|$ et $Q_{\text{rév}} > Q_{\text{irr}}$:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} = \frac{Q_{\text{rév}} - Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{|W_{\text{rév}}| - |W_{\text{irr}}|}{T} > 0$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - \frac{P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)}{T} > 0$$

On retrouve donc l'affirmation du second principe selon lequel il y a création d'entropie pour une transformation irréversible :

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$

4.4.3 CRÉATION D'ENTROPIE

L'exemple précédent montre qu'il n'y a pas conservation de l'entropie au cours d'une transformation irréversible (ou spontanée). Il y a une création d'entropie notée ΔS_i :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} = \Delta S_i > 0$$

(le terme ΔS_e dû aux échanges thermiques est nul pour l'univers)

En posant les expressions de ΔS_{sys} et ΔS_{ext} :

$$\Delta S_i = \Delta S_{\text{univ}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} - \frac{Q_{\text{irrév}}}{T} > 0$$

$$\Delta S_i = \frac{Q_{\text{rév}} - Q_{\text{irrév}}}{T} > 0 \quad (4.6)$$

ΔS_i : variation d'entropie due aux transformations internes du système

$Q_{\text{irrév}}$: chaleur échangée lors de la transformation réelle spontanée

$Q_{\text{rév}}$: chaleur échangée sur un chemin d'évolution réversible
(chemin d'évolution hypothétique)

Cette expression est la traduction du deuxième principe de la thermodynamique. La création d'entropie au cours d'une transformation n'est jamais négative. Elle est nulle pour une transformation réversible, positive (strictement) pour une transformation irréversible.

La figure 4.2 illustre la relation existant entre ΔS_i , ΔS_{sys} et ΔS_{ext} au cours d'une transformation irréversible dans les deux cas exothermique et endothermique. On constate que, quel que soit le signe de la quantité de chaleur échangée, ΔS_i est bien positive.

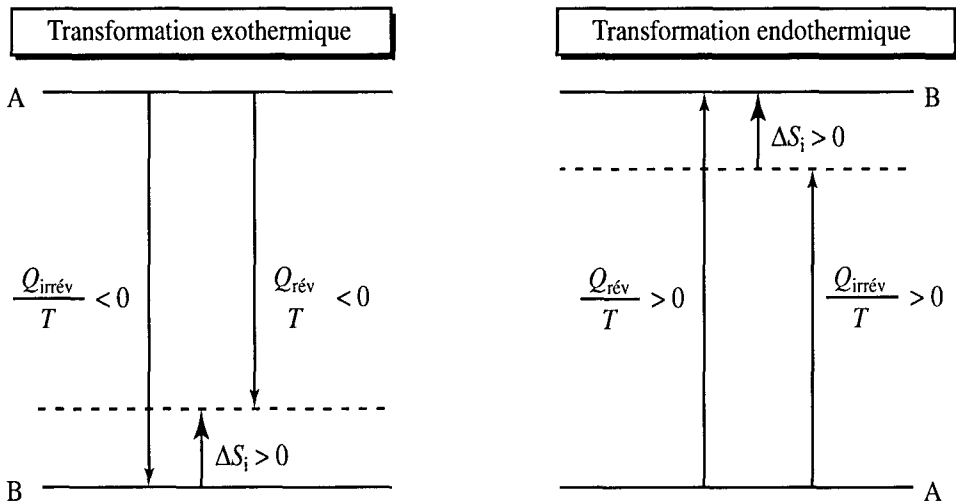


FIGURE 4.2 - CRÉATION D'ENTROPIE AU COURS D'UNE TRANSFORMATION IRRÉVERSIBLE (les signes des quantités de chaleur échangées sont référés au système)

4.4.4 VARIATION D'ENTROPIE D'UN SYSTÈME

Bien que le deuxième principe soit directement lié à la variation d'entropie de l'univers, on peut définir et déterminer les variations d'entropie du système étudié.

4.4.4.1 Variation d'entropie d'un système isolé

Dans ce cas il n'y a pas d'échange thermique avec le milieu extérieur. La variation d'entropie due aux échanges avec l'extérieur (ΔS_{ext}) est nulle :

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0 & \Delta S_{\text{ext}} &= 0 \\ \Rightarrow \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} \geq 0\end{aligned}$$

C'est le cas d'une réaction chimique se produisant dans un réacteur clos de volume invariable et isolé thermiquement de l'extérieur :

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sys}} &= 0 & \text{si la réaction est réversible} \\ \Delta S_{\text{sys}} &> 0 & \text{si la réaction est irréversible (spontanée)}\end{aligned}$$

4.4.4.2 Variation d'entropie d'un système non isolé

La variation d'entropie de l'univers est la somme des variations d'entropie du système et du milieu extérieur :

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0 \\ -\Delta S_{\text{sys}} &\leq \Delta S_{\text{ext}}\end{aligned}$$

L'entropie d'un système peut donc diminuer au cours d'une transformation spontanée ou augmenter au cours d'une transformation non spontanée.

La condition de spontanéité $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$ peut être satisfaite même lorsque $\Delta S_{\text{sys}} < 0$. En effet tant que $\Delta S_{\text{ext}} > 0$ et $|\Delta S_{\text{ext}}| > |\Delta S_{\text{sys}}|$, ΔS_{univ} est bien positive. La diminution de l'entropie du système est alors compensée par une augmentation égale ou plus grande de l'entropie du milieu extérieur.

Exemple 4.4

Cas d'un réfrigérateur

$\Delta S_{\text{sys}} < 0 \Rightarrow$ les molécules se meuvent plus lentement par refroidissement, il y a augmentation de l'ordre.

L'augmentation du désordre du milieu extérieur (chaleur dégagée au niveau du moteur) l'emporte sur ΔS_{sys} :

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{ext}} &> 0 & \text{avec} & \quad |\Delta S_{\text{ext}}| > |\Delta S_{\text{sys}}| \\ \Rightarrow \Delta S_{\text{univ}} &> 0\end{aligned}$$

Exemple 4.5

La condensation d'un gaz à $T < T_{\text{éb}}$ ou la solidification d'un liquide à $T < T_{\text{fus}}$ sont des transformations spontanées accompagnées d'une diminution d'entropie du système (état désordonné $\rightarrow$ état ordonné).

Ces changements d'état sont des transformations exothermiques. Ainsi, la congélation de l'eau à $T < 0^\circ\text{C}$ est une transformation spontanée accompagnée d'une libération d'énergie égale à $6,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exemple 4.6

La variation d'entropie d'un système chimique peut être elle aussi négative au cours d'une transformation spontanée :



La diminution d'entropie du système est alors compensée par un dégagement de chaleur (réaction exothermique) qui augmente l'entropie du milieu extérieur.

En se référant au système, nous pouvons donc conclure que dans le cas d'une transformation spontanée accompagnée de $\Delta S_{\text{sys}} < 0$, la tendance d'évolution vers l'état d'énergie minimale l'emporte sur la tendance d'évolution vers l'état de désordre maximal.

4.5 VARIATION D'ENTROPIE D'UN CORPS PUR

4.5.1 VARIATION D'ENTROPIE AVEC LA TEMPÉRATURE

Considérons l'augmentation de température d'un corps pur de T_1 à T_2 sans changement d'état. Si cette transformation s'effectue à pression constante, la chaleur élémentaire δQ_p fournit au système pour une variation dT vaut :

$$\delta Q_p = n C_p dT = dH$$

Pour déterminer la variation d'entropie, considérons un chemin d'évolution réversible :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = n \frac{C_p dT}{T}$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

Si C_p est constante dans l'intervalle $[T_1 ; T_2]$, il vient :

$$\Delta S = n C_p \ln(T_2 / T_1) \quad (4.7)$$

Lorsque C_p varie avec la température entre T_1 et T_2 , il faut remplacer sa valeur par une expression $f(T)$ de la forme $C_p = a + bT + cT^2 \dots$ puis intégrer la fonction résultante.

Pour une transformation effectuée à volume constant, $\delta Q_{\text{rév}} = n C_v dT$ et la variation d'entropie devient :

$$\Delta S = n C_v \ln(T_2 / T_1) \quad (4.8)$$

4.5.2 VARIATION D'ENTROPIE AU COURS D'UN CHANGEMENT D'ÉTAT

Un changement d'état physique (ou de phase) d'un corps pur est une transformation renversible qui s'effectue à température constante sous pression constante. Au cours de cette transformation, la chaleur échangée avec le milieu extérieur à la température T_{ce} par mole de corps pur est appelée chaleur latente de changement d'état et notée L ou encore enthalpie de changement d'état, ΔH_{ce} .

La variation d'entropie qui accompagne un changement d'état s'écrit donc :

$$\Delta S_{ce} = \frac{L_{ce}}{T_{ce}} = \frac{\Delta H_{ce}}{T_{ce}} \quad (4.9)$$

La chaleur de changement d'état L_{ce} ou ΔH_{ce} est exprimée en $J \cdot mol^{-1}$ pour une T_{ce} donnée (celle-ci dépendant de la pression). ΔS_{sys} peut être positive ou négative suivant le changement effectué :

$$\Delta S_{fus} = \frac{L_{fus}}{T_{fus}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} > 0 \quad ; \quad \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{éb}} > 0 \quad ; \quad \Delta S_{sub} = \frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}} > 0$$

Dans ces trois cas, une augmentation de désordre accompagne le changement d'état. Par contre la condensation d'un gaz ou la solidification d'un liquide amène le système vers un état plus ordonné et ΔS est alors négative :

$$\Delta H_{cond} = -\Delta H_{vap}, \quad \Delta H_{solid} = -\Delta H_{fus} \Rightarrow \Delta S_{cond} = -\Delta S_{vap} < 0$$

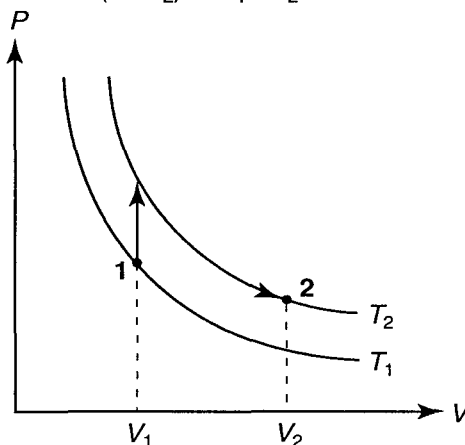
$$\Delta S_{solid} = -\Delta S_{fus} < 0$$

Exercice d'application 4.2

Exprimer la variation d'entropie de n moles d'un gaz parfait lors du passage d'un état 1 (n, T_1, V_1) à un état 2 (n, T_2, V_2).

Nous pouvons imaginer le passage de l'état 1 à l'état 2 en deux étapes :

- transformation isochore ($V = V_1$) de T_1 à T_2
- transformation isotherme ($T = T_2$) de V_1 à V_2



Sur une isochore : $\delta Q = dU$

$$(dS)_V = \frac{\delta Q}{T} = n C_V \frac{dT}{T}$$

Sur une isotherme réversible (sans frottements) : $\delta Q = P dV = nRT \frac{dV}{V}$

$$(dS)_T = \frac{\delta Q}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

soit :

$$\begin{aligned} dS &= (dS)_V + (dS)_T \\ &= n C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

Les variables étant séparées, on peut intégrer cette expression directement (en considérant C_V indépendante de la température). Il vient :

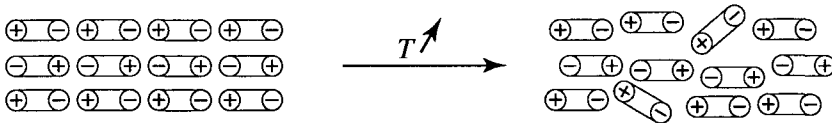
$$\Delta S = S_2 - S_1 = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4.6 TROISIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ENTROPIE ABSOLUE

4.6.1 ÉNONCÉ DU TROISIÈME PRINCIPE

A la température du zéro absolu ($T = 0$ K), l'entropie de tout corps pur sous forme d'un cristal parfait est nulle.

Ce principe peut être justifié par l'interprétation statistique de l'entropie. Au zéro absolu, tout corps pur se trouve à l'état solide sous la forme d'un cristal parfaitement ordonné et sans défauts. Chaque atome ou molécule formant le réseau cristallin se trouve dans une position et une orientation parfaitement définie et régulière.



*cristal parfait d'un sel ionique
à $T = 0K$*

*cristal réel
à T ambiante*

A un état macroscopique d'un tel corps pur correspond un seul arrangement des particules le constituant, soit un seul état microscopique : $\Omega = 1$.

$$S_0 = nR \ln \Omega = 0 \quad (\text{relation de Boltzmann})$$

Remarque

Walther Nernst a démontré théoriquement au début du siècle (1906) que, pour une réaction entre solides cristallisés purs, l'entropie de réaction approche de

0 J. K⁻¹. mol⁻¹ lorsque la température approche de 0 K. D'autre part de nombreuses études effectuées sur les réactions d'oxydoréduction ont permis de conclure que lorsque T tend vers 0 K, l'entropie de réaction tend bien vers 0 J. K⁻¹. mol⁻¹.

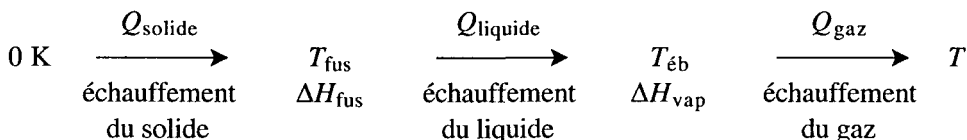
Cette double confirmation théorique et pratique montre que le *troisième principe* n'est pas un principe au sens rigoureux du terme. Il a néanmoins gardé ce nom pour des raisons historiques, puisqu'il a été postulé à une époque où ces démonstrations n'étaient pas connues.

4.6.2 ENTROPIE MOLAIRE ABSOLUE

Le troisième principe, qui détermine une *origine* pour l'entropie, permet d'attribuer une entropie molaire absolue à un corps pur quelconque à toute température. A pression constante :

$$\Delta S_m = S_{m,T} - S_{m,T_0=0} = S_{m,T} = \int_0^T \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (4.10)$$

L'entropie molaire absolue $S_{m,T}$ d'un corps pur à une température T quelconque peut donc être calculée en prenant en compte tous les termes d'entropie, à partir de l'état initial ($T = 0$ K, $S_0 = 0$) jusqu'à la température considérée. Soit par exemple le calcul de l'entropie d'un corps pur à l'état gazeux. On prendra en compte les transformations suivantes :



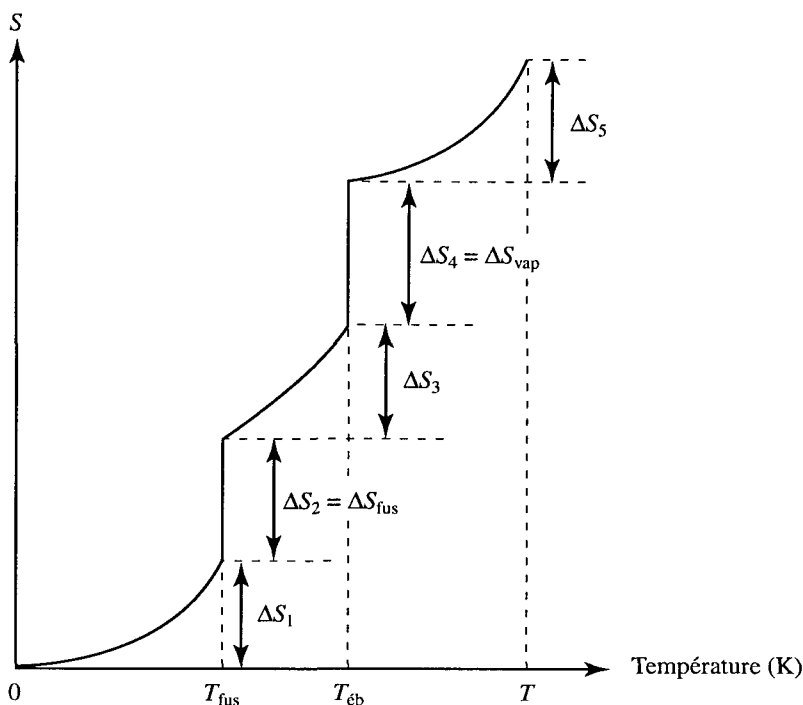
Ces changements sont illustrés sur les figures 4.1 et 4.3. Ces deux figures montrent la relation entre l'entropie et l'état physique du corps pur considéré.

L'entropie absolue à la température T est la somme de différentes contributions :

$$S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

avec : ΔS_1 = changement d'entropie au cours de l'échauffement du solide,
 ΔS_3 = changement d'entropie au cours de l'échauffement du liquide,
 ΔS_5 = changement d'entropie au cours de l'échauffement du gaz.

$$S_T = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_p(s) dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{éb}}} \frac{C_p(\ell) dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{éb}}} + \int_{T_{\text{éb}}}^T \frac{C_p(g) dT}{T} \quad (4.11)$$



**FIGURE 4.3 - EVALUATION DE L'ENTROPIE ABSOLUE
D'UN CORPS PUR GAZEUX A LA TEMPERATURE T**

Un calcul d'entropie molaire absolue nécessite la connaissance des variations d'enthalpie associées aux changements d'état et des capacités calorifiques à l'état solide, liquide et gazeux. Ces dernières deviennent fortement dépendantes de la température dans le cas des solides, notamment à basse température.

La capacité calorifique suit par exemple la loi de Debye en dessous de 20 K, où k est une caractéristique du solide considéré :

$$C_p = k T^3$$

En pratique on n'a généralement pas besoin d'effectuer la totalité de ce calcul puisque les tables thermodynamiques fournissent les valeurs d'entropie des corps purs à l'état standard et en général pour $T = 298$ K. Ces valeurs sont appelées *entropies molaires standard* (S_{298}^0 en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou en unité d'entropie e.u.). Le calcul d'entropie à une température donnée se fait donc à partir de l'entropie molaire standard à 298 K du corps considéré.

Quelques valeurs d'entropie molaire standard sont rassemblées dans le tableau 4.1.

On remarquera que les valeurs d'entropie molaire standard à 298 K varient, en moyenne, de 40 à 80 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les solides, de 80 à 120 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les liquides et de 120 à 250 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les gaz. On se reportera à l'annexe 5 pour connaître les valeurs d'entropie molaire standard non regroupées dans ce tableau.

**TABLEAU 4.1 - ENTROPIES MOLAIRES STANDARD $S^0_{m,298}$ DE QUELQUES
ÉLÉMENTS ET CORPS COMPOSÉS À 298 K ($P = P^0 = 1 \text{ bar}$)**

Substance	$S^0 \text{ (J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	Substance	$S^0 \text{ (J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
H ⁺ (aq)	0	Fe (s)	27,3
H (g)	114,7	FeO (s)	58,6
H ₂ (g)	130,7	Fe ₂ O ₃ (s)	87,4
O (g)	161,1	Fe ₃ O ₄ (s)	146,4
O ₂ (g)	205,2	FeCl ₂ (s)	118,0
O ₃ (g)	238,9	FeCl ₂ (aq)	- 24,7
OH ⁻ (aq)	- 10,9	FeCl ₃ (s)	142,3
H ₂ O (ℓ)	70,0	Fe ²⁺ (aq)	- 37,7
H ₂ O (g)	188,8	Fe ³⁺ (aq)	- 15,9
H ₂ O ₂ (ℓ)	109,6	Zn (s)	41,6
H ₂ O ₂ (g)	232,7	ZnO (s)	43,6
N ₂ (g)	191,6	C (graph)	5,7
NH ₃ (g)	192,8	C (g)	158,1
NH ₄ ⁺ (aq)	111,2	CO (g)	197,7
N ₂ H ₄ (g)	238,5	CO ₂ (g)	213,8
NO ₂ (g)	240,1	CH ₄ (g)	186,3
N ₂ O ₅ (s)	178,2	CF ₄ (g)	261,5
F ₂ (g)	202,8	CH ₃ Cl (g)	234,6
Cl ₂ (g)	223,1	CH ₃ I (g)	254,1
Br (g)	175,0	CH ₃ OH (g)	239,8
Br ₂ (ℓ)	152,2	CH ₃ OH (ℓ)	126,8
Br ₂ (g)	245,5	CH ₃ NH ₂ (g)	242,9
I ₂ (s)	116,1	C ₂ H ₂ (g)	200,9
I ₂ (g)	260,7	C ₂ H ₄ (g)	219,6
HF (g)	173,8	C ₂ H ₆ (g)	229,6
HCl (aq)	56,6	C ₃ H ₈ (g)	270,0
HCl (g)	186,9	Cyclopropane (g)	237,5
HBr (g)	198,7	Cyclopentane (g)	293,0
SO ₂ (g)	248,2	Cyclohexane (ℓ)	204,4
SO ₃ (g)	256,8	Cyclohexane (g)	298,4
CaO (s)	38,1	Benzène (ℓ)	173,5
CaCO ₃ (s)	92,9	Benzène (g)	269,4

Exercice d'application 4.3

Calculer l'entropie molaire standard de l'eau gazeuse surchauffée à 110°C.

On donne les enthalpies de changement d'état et les capacités calorifiques standard moyennes supposées indépendantes de la température.

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{fus}}^0 &= 6,02 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (à } 273 \text{ K)} ; \Delta H_{\text{vap}}^0 = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (à } 373 \text{ K)} \\ C_p^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{solide}} &= 36,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; C_p^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{liquide}} = 75,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ C_p^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{gaz}} &= 33,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

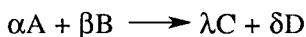
D'après la relation (4.11), on écrit :

$$\begin{aligned}S_{383}^0 &= \int_0^{273} C_p^0(\text{s}) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fus}}^0}{T_{\text{fus}}} + \int_{273}^{373} C_p^0(\ell) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{T_{\text{éb}}} + \int_{373}^{383} C_p^0(\text{g}) \frac{dT}{T} \\ &= 36,4 \ln 273 + \frac{6,02 \cdot 10^3}{273} + 75,3 \ln \frac{373}{273} + \frac{40,7 \cdot 10^3}{373} + 33,6 \ln \frac{383}{373} \\ &= 204,2 + 22,0 + 23,5 + 109,1 + 0,9 \\ &\Rightarrow S_{383}^0 = 359,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

4.7 VARIATION D'ENTROPIE AU COURS D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

4.7.1 ENTROPIE DE RÉACTION

Soit une réaction chimique dans un système idéalisé :



L'entropie de réaction $\Delta_r S$ qui accompagne cette réaction est égale, par définition, à la différence entre la somme des entropies absolues des produits et la somme des entropies absolues des réactifs dans les conditions de température et de pression de la réaction. Le système étant idéal, les entropies à considérer sont les entropies molaires des constituants purs (voir chap. 1, § 1.7.1) :

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{m,i} \quad (4.12)$$

$$\Delta_r S = \lambda S_m(C) + \delta S_m(D) - \{\alpha S_m(A) + \beta S_m(B)\}$$

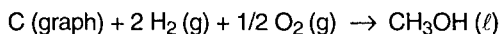
Si la réaction s'effectue dans les conditions standard, l'entropie standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r S_T^0 = \sum_i \nu_i S_{m,i(T)}^0 \quad (4.13)$$

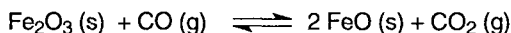
Exercice d'application 4.4

Calculer l'entropie standard $\Delta_r S_{298}^0$ des réactions suivantes (en utilisant les données du Tableau 4.1) :

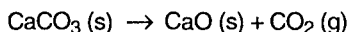
- a. formation de méthanol liquide :



- b. réduction de l'oxyde ferrique en oxyde ferreux par CO :



- c. décomposition thermique de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$:



La relation (4.13) nous permet de calculer $\Delta_r S^0$ pour une réaction monotherme :

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(298)$$

- a. $\Delta_r S_{298}^0 = 126,8 - \{5,74 + 2(130,7) + 0,5(205,2)\} = -242,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

La forte diminution d'entropie traduit la diminution du nombre de phases, du nombre de molécules et surtout l'évolution vers un état condensé plus ordonné par la disparition de la phase gazeuse.

- b. $\Delta_r S_{298}^0 = 213,8 + 2(58,6) - 197,7 - 87,4 = 45,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Le nombre et la nature des phases restent les mêmes mais le nombre de molécules augmente, donc l'entropie augmente.

- c. $\Delta_r S_{298}^0 = 213,8 + 38,1 - 92,9 = 159,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

La variation fortement positive de l'entropie de réaction peut être expliquée par l'augmentation du nombre de molécules mais surtout par l'apparition d'une phase gazeuse. L'état final du système chimique est nettement plus désordonné que l'état initial.

4.7.2 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ENTROPIE STANDARD DE RÉACTION

Pour évaluer $\Delta_r S^0$ à une température quelconque, nous écrirons la loi de Hess en utilisant un cycle thermochimique qui tient compte des changements d'état physique éventuels. Dans le cas où la réaction a lieu sans changement d'état :

$$\left(\frac{d}{dT} \Delta_r S_T^0 \right)_P = \sum_i \nu_i \frac{dS_{m,i}^0}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{1}{dT} \left(\frac{\delta Q_{p,i}^0}{T} \right) = \sum_i \nu_i \frac{C_{p,i}^0}{T}$$

soit :

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\sum_i \nu_i C_{p,i}^0}{T} dT \quad (4.14)$$

Lorsqu'un constituant i passe d'un état physique 1 à un état physique 2, il faut en tenir compte :

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\sum_{j \neq i} \nu_j C_{p,j}^0}{T} dT + \int_{T_{ce}}^T \frac{(C_{p,i}^0)_{\text{état } 1}}{T} dT + \frac{\nu_i L_i}{T_{ce}} + \int_{T_{ce}}^T \frac{(C_{p,i}^0)_{\text{état } 2}}{T} dT \quad (4.15)$$

avec : L_i , chaleur latente de changement d'état physique du constituant i
 T_{ce} , température de changement d'état du constituant i

Exercice d'application 4.5

Calculer l'entropie standard de la réaction de synthèse de :

- l'eau liquide à 25°C
- l'eau liquide à 100°C
- l'eau vapeur à 100°C

Calculer la variation d'entropie standard associée à la synthèse de :

- 100 g d'eau vapeur à 100°C

On utilisera les données de l'exercice d'application 4.3 et du tableau 4.1 en supposant les capacités calorifiques indépendantes de la température.

- $2 \text{ H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} (\ell)$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(298) = 2(70,0) - 2(130,7) - 205,2 \\ &= -326,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{b. } \Delta_r S_{373}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT \quad (\text{relation 4.14})$$

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 = 2(75,3) - 3(78,2) = 63,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{soit : } \Delta_r S_{373}^0 &= -326,6 + 63,3 \int_{298}^{373} \frac{dT}{T} = -326,6 + 63,3 \ln \frac{373}{298} \\ &= -312,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- Il faut faire intervenir la variation d'entropie due au changement d'état liquide-vapeur de l'eau à 100°C :

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{373}^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT + \frac{\nu_i L_i}{T_{ce}} \quad (\text{relation 4.15}) \\ &= -312,4 + 2 \frac{40,4 \cdot 10^3}{373} = -95,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{d. } \Delta S^0 = \Delta_r S_{373}^0 \xi = -95,8 \left(\frac{100}{18} \right) = -0,532 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

EXERCICES

Prévision du signe de $\Delta_r S$

4.1 Prévoir, sans calcul, le signe de la variation d'entropie associée aux réactions chimiques suivantes :

- a - $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HBr} (\text{g})$
- b - $3 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$
- c - $\text{MnO}_2 (\text{s}) \longrightarrow \text{MnO} (\text{s}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g})$
- d - $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$
- e - $\text{KOH} (\text{s}) \longrightarrow \text{K}^+_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$
- f - $\text{H}_2\text{S} (\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + \text{S} (\text{s})$
- g - $\text{Fe} (\text{s}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{FeO} (\text{s})$
- h - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) + 6 \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 6 \text{CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\ell)$
- i - $\text{C} (\text{graphite}) \longrightarrow \text{C} (\text{diamant})$

Variation d'entropie au cours d'une transformation physique

4.2 On mélange 750 g d'eau à 15°C et 250 g d'eau à 95°C dans une enceinte *adiabatique*. La chaleur massique de l'eau, $c_p^0 (\text{H}_2\text{O})_\ell = 4,184 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est considérée constante.

Calculer la variation d'entropie de l'eau après établissement de l'équilibre thermique. Que peut-on dire de la variation d'entropie du milieu extérieur ?

4.3 On considère la transformation de 12 L de diazote N_2 gazeux (initialement à 25°C et sous la pression atmosphérique) en N_2 liquide par refroidissement jusqu'à -196°C.

Calculer la variation d'entropie du système, du milieu extérieur et de l'univers, lorsque cette transformation est effectuée :

- a - de façon réversible,
- b - de façon irréversible, le système étant placé dans l'hydrogène liquide à -253°C.

Données concernant N_2 :

- masse molaire = 28,02 g. mol⁻¹
- $C_p^0 (\text{N}_2)_\text{g} = 29,05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $L_{\text{vap}} = \Delta_r H_{\text{vap}}^0 = 5,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (à -196°C)
- température de liquéfaction = -196°C

4.4 Quelle est la variation d'entropie lors de la fusion d'une mole de glace et de la vaporisation d'une mole d'eau sous la pression atmosphérique à 298 K ?

$$\Delta_r H_{\text{fus}}^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{solide}} = 6,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_r H_{\text{vap}}^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{liquide}} = 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.5 La capacité calorifique molaire standard (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) de l'argent (Ag) métallique varie de la façon suivante avec la température :

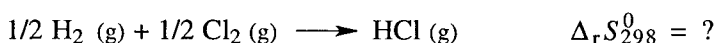
$T \text{ (K)}$	15	20	30	40	50	70	90	130	170	210	250	300
C_p^0	0,16	0,41	1,14	2,01	2,78	3,90	4,57	5,29	5,64	5,84	5,91	6,09

Déterminer l'entropie molaire absolue de l'argent métallique à 300 K.

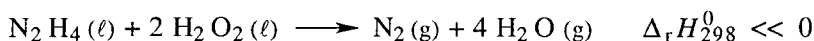
Variation d'entropie au cours d'une transformation chimique

On utilisera les données du tableau 4.1 pour les exercices suivants

4.6 Calculer l'entropie standard de formation de HCl gazeux à 298 K :



4.7 L'action de l'eau oxygénée sur l'hydrazine est une réaction explosive, utilisée pour propulser les fusées (notamment le module d'atterrissage des missions Appolo) :



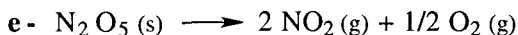
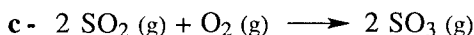
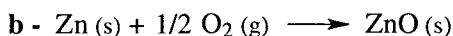
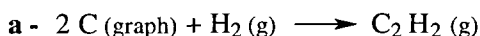
Calculer $\Delta_r S_{298}^0$ puis discuter le caractère spontané de cette réaction.

4.8 Calculer l'entropie standard de réaction pour la formation des composés suivants :

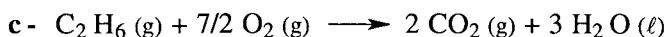
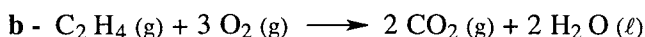
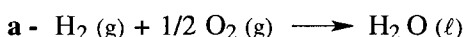


Discuter les résultats.

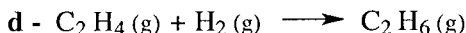
4.9 Calculer l'entropie standard des réactions suivantes à 298 K :



4.10 Calculer les $\Delta_r S_{298}^0$ des réactions suivantes :

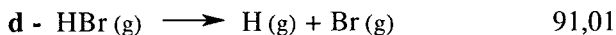
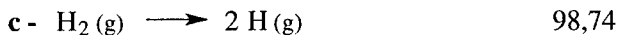
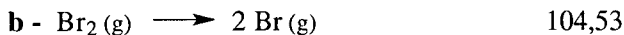
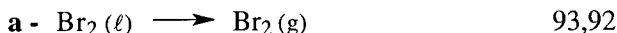


Déterminer ensuite l'entropie standard de réaction pour l'hydrogénation de l'éthylène à 298 K :



4.11 Utiliser les données suivantes pour déterminer l'entropie standard de réaction de la formation de HBr (g) à 298 K :

$$\Delta_r S_{298}^0 \text{ (J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$



Variation de $\Delta_r S^0$ avec la température

4.12 Calculer l'entropie standard de réaction pour la formation de l'eau :

a - liquide à 25°C,

b - liquide à 100°C,

c - vapeur à 100°C,

d - vapeur à 800°C.

On donne :

- $L_{\text{vap},373}(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ kJ. mol}^{-1}$

- $C_p^0[\text{H}_2(\text{g})] = 28,9 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $C_p^0[\text{O}_2(\text{g})] = 29,3 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

- $C_p^0[\text{H}_2\text{O}(\ell)] = 75,3 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $C_p^0[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 33,6 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

CHAPITRE 5

CRITÈRE D'ÉVOLUTION SPONTANÉE ENTHALPIE LIBRE – POTENTIEL CHIMIQUE

5.1 INTRODUCTION

Le deuxième principe de la thermodynamique définit un critère de spontanéité pour une transformation quelconque.

$\Delta S > 0$: transformation spontanée (irréversible)

$\Delta S = 0$: transformation réversible

Le terme d'entropie considéré est l'entropie de l'univers, qui doit prendre en compte la variation d'entropie du milieu extérieur ΔS_{ext} à côté de celle du système :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

Dans le cas des systèmes isolés, $\Delta S_{\text{ext}} = 0$ et donc $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}}$. Or, la plupart des systèmes qui intéressent le chimiste sont des systèmes non isolés échangeant de l'énergie avec l'extérieur. Le calcul d'entropie peut devenir alors très compliqué, notamment lorsque le milieu extérieur est composé de plusieurs sous-systèmes.

Il est donc nécessaire de trouver des critères d'évolution liés uniquement au système, c'est-à-dire indépendants de l'extérieur. On est ainsi amené à introduire deux fonctions thermodynamiques simples : l'énergie libre F et l'enthalpie libre G .

5.2 ÉVOLUTION À VOLUME CONSTANT : FONCTION ÉNERGIE LIBRE

5.2.1 L'ÉNERGIE LIBRE F , FONCTION D'ÉTAT critère d'évolution spontanée à T et V constants

Soit un système subissant une transformation à volume V constant et à température T constante (on supposera également que la seule forme de travail mise en jeu est le travail des forces de pression) :

$$dU_{\text{sys}} = \delta Q_{\text{sys}} + \delta W_{\text{sys}} = \delta Q_{\text{sys}} \quad \text{car} \quad \delta W_{\text{sys}} = -P_{\text{ext}} dV = 0$$

D'après le deuxième principe :

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ext}} \geq 0 \quad \text{et} \quad dS_{\text{ext}} = \frac{\delta Q_{\text{ext}}}{T} = -\frac{\delta Q_{\text{sys}}}{T} = -\frac{dU_{\text{sys}}}{T}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où :} \quad dS_{\text{sys}} - \frac{dU_{\text{sys}}}{T} &\geq 0 \\ dU_{\text{sys}} - TdS_{\text{sys}} &\leq 0 \\ d(U - TS)_{\text{sys}} &\leq 0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

On définit alors par $(U - TS)$ une nouvelle fonction appelée **énergie libre** (ou **fonction de Helmholtz**) et notée F .

L'énergie libre F est une fonction d'état car elle est définie à partir de deux fonctions d'état et une variable d'état. Elle fournit un critère d'évolution spontanée (à T et V constants) indépendant du milieu extérieur :

$$dF \leq 0$$

$$\text{ou} \quad \Delta F \leq 0 \quad (\text{pour une transformation finie})$$

5.2.2 INTERPRÉTATION PHYSIQUE DE LA FONCTION F

Soit un système évoluant à V et T constants. La variation élémentaire dF de la fonction F s'écrit :

$$dF = \delta Q + \Sigma (\delta W) - TdS - SdT \quad (5.2)$$

Le terme $\Sigma (\delta W)$ représente la somme des différentes formes de travail effectué ou reçu par le système. Le système peut échanger avec le milieu extérieur, outre le travail mécanique des forces de pression W_p , une autre forme de travail dit **utile** (ou **utilisable**) et noté W' comme par exemple le travail électrique : $W_{el} = q.E$.

$$\Sigma \delta W = -P_{\text{ext}} dV + \delta W'$$

$$\begin{aligned} \text{soit :} \quad dF &= \delta Q - P_{\text{ext}} dV + \delta W' - TdS - SdT \\ dF &= \delta Q - TdS + \delta W' \quad \text{car } dT = dV = 0 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Pour une transformation **réversible** :

$$dF = \delta W' \quad \text{ou} \quad dF = 0 \quad \text{si } \delta W' = 0 \quad (5.4)$$

Pour une transformation **irréversible** (spontanée) :

$$\begin{aligned} dF &= \delta W' + (\delta Q_{\text{irrév}} - TdS) \quad \text{et} \quad \delta Q_{\text{irrév}} \leq TdS = \delta Q_{\text{rév}} \\ dF &< \delta W' \quad \text{ou} \quad dF < 0 \quad \text{si } \delta W' = 0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

Lors d'une transformation spontanée isotherme effectuée à volume constant, la variation d'énergie libre ΔF du système est inférieure au travail utile W' effectué et négative en absence de travail W' .

Les réactions chimiques ont plus souvent lieu à pression constante qu'à volume constant. Par conséquent, la fonction énergie libre a moins d'importance, en chimie, que la fonction enthalpie libre qui va nous permettre de définir un critère d'évolution spontanée à pression constante.

5.3 ÉVOLUTION À PRESSION CONSTANTE : ENTHALPIE LIBRE

5.3.1 L'ENTHALPIE LIBRE G , FONCTION D'ÉTAT critère d'évolution spontanée à T et P constantes

Soit un système évoluant à pression constante et n'échangeant aucune autre forme de travail que le travail des forces de pression. La chaleur échangée avec le milieu extérieur par le système est égale à ΔH_{sys} . La chaleur élémentaire reçue ou fournie par le milieu extérieur sera donc :

$$\delta Q_{\text{ext}} = dH_{\text{ext}} = -dH_{\text{sys}}$$

La condition de spontanéité s'écrit :

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ext}} = dS_{\text{sys}} + \frac{dH_{\text{ext}}}{T} = dS_{\text{sys}} - \frac{dH_{\text{sys}}}{T} \geq 0$$

$$dH_{\text{sys}} - TdS_{\text{sys}} \leq 0$$

$$d(H - TS)_{\text{sys}} \leq 0$$

en posant : $G = H - TS$ (5.6)

on obtient une nouvelle fonction définissant une condition d'évolution spontanée liée seulement aux caractéristiques du système étudié :

$$dG_{\text{sys}} \leq 0 \quad (5.7)$$

Cette nouvelle fonction est appelée **enthalpie libre** ou encore **fonction de Gibbs** et notée G . L'enthalpie libre G est par construction une fonction d'état. On peut donc écrire, pour une transformation finie effectuée à température constante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.8)$$

L'enthalpie libre est ainsi définie de telle façon que sa variation dG ou ΔG (pour une transformation finie) soit négative au cours d'une transformation spontanée. Cette fonction possède donc le caractère *d'un potentiel qui ne peut que diminuer vers une valeur minimale* pour une transformation spontanée.

La condition d'évolution spontanée d'un système à pression et température constantes est la diminution de son enthalpie libre. Lorsque cette diminution est maximale le système atteint un état d'équilibre.

Remarque

On peut remplacer, dans l'expression $G = H - TS$, la fonction enthalpie par son expression $H = U + PV$. Il vient alors :

$$G = U + PV - TS = (U - TS) + PV = F + PV$$

D'où l'analogie existant entre les expressions $H = U + PV$ et $G = F + PV$ et le nom d'enthalpie libre choisi pour la fonction G .

5.3.2 INTERPRÉTATION PHYSIQUE DE LA FONCTION G

On considère un système évoluant de façon monotherme et monobare, et échangeant avec le milieu extérieur, outre le travail mécanique des forces de pression W_p , une autre forme de travail dit **travail utile** (travail électrique par exemple) noté W' . La fonction G s'écrit :

$$G = H - TS = U + PV - TS = (Q + W) + PV - TS$$

$$dG = \delta Q + \delta W_p + \delta W' + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\delta W_p = -PdV$$

$$\text{Il vient :} \quad dG = \delta Q + \delta W' + VdP - TdS - SdT \quad (5.9 \text{ a})$$

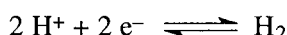
Pour une transformation monotherme ($dT = 0$) et monobare ($dP = 0$) :

$$dG = \delta Q + \delta W' - TdS \quad (5.9 \text{ b})$$

5.3.2.1 Notion de travail (ou énergie) utilisable

Le travail échangé par un système avec l'extérieur au cours d'une transformation n'est pas limité au seul travail mécanique (dû aux variations de son volume). Le système peut fournir ou recevoir du travail sous d'autres formes. C'est le cas, par exemple, d'une pile électrochimique ou d'une cellule d'électrolyse. Une pile fournit du travail sous forme d'énergie électrique par réalisation d'une réaction thermodynamiquement spontanée tandis qu'une cellule d'électrolyse reçoit du travail (énergie) électrique pour pouvoir réaliser la réaction inverse.

Considérons la réduction électrochimique de l'acide chlorhydrique HCl en solution aqueuse dans une cellule électrochimique :



Le système chimique considéré reçoit du travail électrique ($W_{el} = nF\Delta E$) et produit du travail mécanique ($W_{mec} = -P_{ext} dV$).

Les fonctions F et G ont une relation directe avec le travail global échangé par le système avec l'extérieur. A température T constante, la variation d'énergie interne exprimée en fonction de F ou G s'écrit :

$$\Delta U = \Delta F + T \Delta S = (\Delta G - P \Delta V) + T \Delta S$$

La quantité de chaleur $T \Delta S = T(Q/T) = Q$ dans ces deux expressions est une énergie non utilisable. Ainsi la quantité de chaleur reçue ou produite par un système au cours d'une transformation chimique (une réaction d'oxydoréduction par exemple) augmente ou diminue la température du système. Cette énergie, qui est généralement perdue dans l'air au cours de refroidissement du système, représente une quantité d'énergie non récupérable.

Par contre, les termes ΔF ou $\Delta G - P \Delta V$ représentent le travail total échangé avec l'extérieur.

$$\Sigma (\delta W) = \Delta F = W' \quad (\text{à volume constant})$$

$$\Sigma (\delta W) = \Delta G - P \Delta V = \Delta G + W_P \quad (\text{à pression constante})$$

Ce qui signifie que ΔF et ΔG représentent le travail non mécanique W' (travail électrique dans le cas d'une pile par exemple), c'est-à-dire une quantité d'énergie utilisable. Il s'agit du *travail maximal* ou de l'*énergie maximale* utilisable produit par un système à V constant ou à P constante.

Le critère d'évolution spontanée étant :

$$\Delta F \leq W' \quad \text{ou} \quad \Delta G \leq W'$$

le travail maximal utilisable ne peut être obtenu que pour une transformation réversible. Il est toujours inférieur à la valeur de ΔF ou ΔG pour des transformations irréversibles (c'est-à-dire spontanées). Le travail à fournir à un système est maximal dans le cas d'une transformation irréversible.

Étant donné que les transformations réelles sont irréversibles, on constate que l'on est toujours perdant : le travail utilisable ou récupérable est minimal, le travail à fournir est maximal.

5.3.2.2 Pour une transformation réversible :

$$\delta Q = \delta Q_{\text{rév}} = T dS$$

soit :

$$dG = \delta W'$$

$$G_{(\text{EF})} - G_{(\text{EI})} = W'$$

La variation d'enthalpie libre au cours d'une transformation réversible est égale au travail utile (énergie échangée avec l'extérieur sous une forme autre que l'énergie thermique et le travail mécanique). Lorsqu'aucun travail autre que le travail mécanique n'est effectué : $\Delta G = 0$.

5.3.2.3 Pour une transformation irréversible :

$$\delta Q = \delta Q_{\text{irrév}}$$

$$dG = \delta W' + \delta Q_{\text{irrév}} - T dS = \delta W' + \delta (Q_{\text{irrév}} - Q_{\text{rév}})$$

or : $\delta(Q_{\text{irr}év} - Q_{\text{r}év}) = -T dS_{\text{univ}} = -\delta S_i < 0$ (voir chap. 4, rel. 4.2.a)

$$dG = \delta W' - T dS_{\text{univ}}$$

$$dG < \delta W' \quad (5.10)$$

La variation d'enthalpie libre au cours d'une transformation irréversible est inférieure au travail utile effectué par le système considéré.

Lorsqu'aucun travail autre que mécanique n'est effectué :

$$\Delta G < 0$$

On retrouve la condition d'évolution spontanée telle qu'elle a été définie en 5.3.1.

Remarques

- ◆ Dans l'inégalité : $dG < \delta W'$, dG peut-être positive ou négative. Or :

$$\delta W' = dG + T \delta S_i$$

$\Rightarrow$ si $dG > 0$: une partie de l'énergie reçue par le système est acquise sous forme d'enthalpie libre, le reste sert à augmenter l'entropie.

$\Rightarrow$ si $dG < 0$: l'expression $\delta W' = dG + T \delta S_i$ impose que $T \delta S_i > \delta W'$. La totalité de l'énergie reçue et une partie de l'enthalpie libre du système sont dégradées au cours de la transformation par création d'entropie.

- ◆ Dans le cas d'une transformation quelconque (non monotherme, non monobare et avec échange d'un travail utile), la relation (5.9 a) devient :

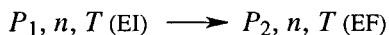
$$dG - V dP + S dT = \delta Q + \delta W' - T dS$$

Et la condition d'évolution spontanée s'écrit :

$$dG - V dP + S dT < \delta W' \quad (5.11)$$

5.4 VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE EN L'ABSENCE DE RÉACTION CHIMIQUE

Considérons la transformation isotherme de n moles d'un gaz parfait :



5.4.1 VARIATION AVEC LA PRESSION À TEMPÉRATURE CONSTANTE

Nous avons déjà démontré (voir relation 5.9a) que pour une transformation thermomécanique réversible ($\delta W' = 0$) :

$$dG = \delta Q + V dP - T dS - S dT$$

Comme $\delta Q = \delta Q_{\text{rév}} = T dS$:

$$dG = V dP - S dT \quad (5.12)$$

A température constante :

$$dG = V dP \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

d'où :

$$\int_{\text{EI}}^{\text{EF}} dG = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad \text{avec} \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Delta G_T = G_{(\text{EF})} - G_{(\text{EI})} = G_{T, P_2} - G_{T, P_1} = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G_T = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (5.13)$$

Lorsque l'état initial (EI) est un état standard, on a :

$$P_I = P^0 = 1 \text{ bar} \quad \text{et on écrit} \quad G_{\text{EI}, T} = G_T^0$$

$$\Delta G_T = G_{T, P} - G_T^0 = nRT \ln P$$

$$G_{T, P} = G_T^0 + nRT \ln P \quad (5.14)$$

$G_{T, P}$: enthalpie libre de n moles de gaz parfait à la température T sous la pression P .

G_T^0 : enthalpie libre de n moles de gaz parfait dans les conditions standard à la température T .

Exercice d'application 5.1

Calculer la variation d'enthalpie libre lors de la compression d'une mole d'un gaz parfait à 298 K de 1 atm à 5 atm.

D'après la relation (5.13) :

$$\Delta G_T = G_{T, P_2} - G_{T, P_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G_{298} = (8,314)(298) \ln \frac{5(1,013)}{1(1,013)}$$

$$= 4,02 \text{ kJ}$$

$\Delta G_T > 0$: la compression d'un gaz n'est jamais spontanée. Par contre la détente du gaz comprimé serait spontanée.

$$\Delta G_T (5 \text{ atm} \rightarrow 1 \text{ atm}) = G_{T, P_1} - G_{T, P_2} = nRT \ln \left(\frac{1}{5} \right) = -4,02 \text{ kJ} < 0$$

5.4.2 VARIATION AVEC LA TEMPÉRATURE À PRESSION CONSTANTE

D'après la relation (5.12) :

$$dG = V dP - S dT$$

A pression constante :

$$dG = -S dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

5.5 VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE DES SYSTÈMES CHIMIQUES

5.5.1 SENS D'ÉVOLUTION D'UNE RÉACTION CHIMIQUE : effet des facteurs énergétique et entropique

Le sens d'évolution spontanée d'un système chimique est déterminé par le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ au cours d'une transformation donnée. $\Delta_r G$ s'exprime en fonction des grandeurs de réaction associées à l'enthalpie et à l'entropie :

$$G = H - TS$$

Il vient, par différenciation à T constante :

$$dG = dH - T dS \quad \text{ou} \quad \Delta_r G d\xi = \Delta_r H d\xi - \Delta_r S d\xi$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (5.15)$$

Le signe de $\Delta_r G$ dépend donc des valeurs absolues et des signes des termes $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$, ainsi que de la température T . Le terme énergétique $\Delta_r H$ mesure la tendance d'évolution vers l'état d'énergie minimale, tandis que le terme $\Delta_r S$ traduit la tendance d'évolution vers l'état de désordre maximal.

En première approximation $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ sont indépendants de T . Ainsi le terme $\Delta_r H$ domine à basse température, et c'est plutôt le produit $T \Delta_r S$ qui détermine le signe de $\Delta_r G$ à haute température.

Quatre combinaisons possibles des signes de $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ sont résumées dans le tableau 5.1 ci-après.

TABLEAU 5.1 - SIGNE DE Δ_rG EN FONCTION DE Δ_rH, Δ_rS ET T

Signe			Caractère de la transformation	Caractéristique thermique de la réaction	
$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$			
1	-	+	-	Transformation spontanée	exothermique
2	+	-	+	Transformation non spontanée	endothermique
3	-	-	-/+	Transformation spontanée à basse température	exothermique $\Delta_r G < 0$ si $ \Delta_r H > T\Delta_r S $
4	+	+	-/+	Transformation spontanée à haute température	endothermique $\Delta_r G < 0$ si $ \Delta_r H < T\Delta_r S $

Exemple 5.1

La formation du dioxyde d'azote est non spontanée dans les conditions standard à 298 K :

$$1/2 \text{ N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2 (\text{g})$$
$$\Delta_r H_{298}^0 = 32,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta_r S_{298}^0 = -60,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$
$$\Rightarrow \Delta_r G_{298}^0 = 50,32 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0.$$

Exemple 5.2

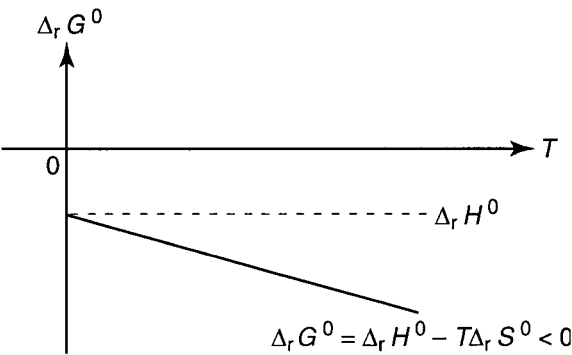
Décomposition de l'eau oxygénée à température ambiante :

$$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$$
$$\Delta_r H_{298}^0 = -347,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta_r S_{298}^0 = 350,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Les deux termes Δ_rH⁰ et – TΔ_rS⁰ étant négatifs, la réaction est favorisée à la fois par le facteur énergétique et le facteur entropique :

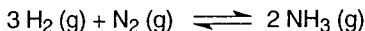
$$\Rightarrow \Delta_r G_{298}^0 = -451,6 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0.$$

Cette réaction est spontanée à toute température dans les conditions standard.



Exemple 5.3

La réaction de synthèse de l'ammoniac est spontanée à température ambiante (298 K) :



$$\Delta_r H_{298}^0 = -91,8 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_r S_{298}^0 = -198,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_{298}^0 = -32,8 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0.$$

Le terme $\Delta_r H_{298}^0$ dépend peu de T et reste négatif même aux températures élevées.

Par contre le terme $T\Delta_r S_{298}^0$ devient important et lorsque $|T\Delta_r S_{298}^0| > |\Delta_r H_{298}^0|$, $\Delta_r G_{298}^0$ devient positif ; la synthèse de l'ammoniac est alors défavorisée.

L'exemple précédent nous amène à la condition d'évolution spontanée suivante d'un système chimique (dans les conditions standard ou non standard) :

$$T < \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$$

Exemple 5.4

Soit la réaction de décomposition : $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 57,2 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_r S_{298}^0 = 175,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_{298}^0 = 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0.$$

Cette réaction n'est donc pas spontanée à température ambiante dans les conditions standard.

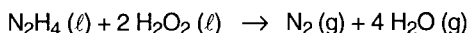
Si l'on introduit à l'instant initial des quantités de NO_2 et N_2O_4 telles que leurs pressions partielles valent respectivement 0,1 bar et 0,2 bar, on n'est plus dans les conditions standard. On montre alors et on admet pour l'instant que l'enthalpie libre de réaction devient négative :

$$\Delta_r G = -2,6 \text{ kJ.mol}^{-1} : \text{ la réaction est spontanée dans ces conditions}$$

Ces différents cas illustrent bien le fait qu'une réaction peut être spontanée dans certaines conditions et pas dans d'autres.

Exercice d'application 5.2

Démontrer que la réaction entre l'eau oxygénée et l'hydrazine (voir Ex. App. 4.7) :



est une réaction spontanée dans le sens direct à 25°C dans les conditions standard.

On donne :

	$\text{N}_2\text{H}_4 (\ell)$	$\text{H}_2\text{O}_2 (\ell)$	$\text{N}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$
$\Delta_r H_{f,298}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} :$	50,6	-187,8	—	-241,8
$S_{298}^0 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)} :$	121,2	109,6	191,6	188,8

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_r H_{f,i}^0(298) = -642,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_i^0(298) = +606,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d'où :

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -823,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \ll 0$$

La variation d'enthalpie libre standard de réaction étant négative, cette réaction est spontanée à température ambiante dans les conditions standard.

La valeur très fortement négative de $\Delta_r G_{298}^0$ traduit le dégagement d'une énorme quantité d'énergie et la formation d'une quantité importante de gaz : *la réaction est explosive.*

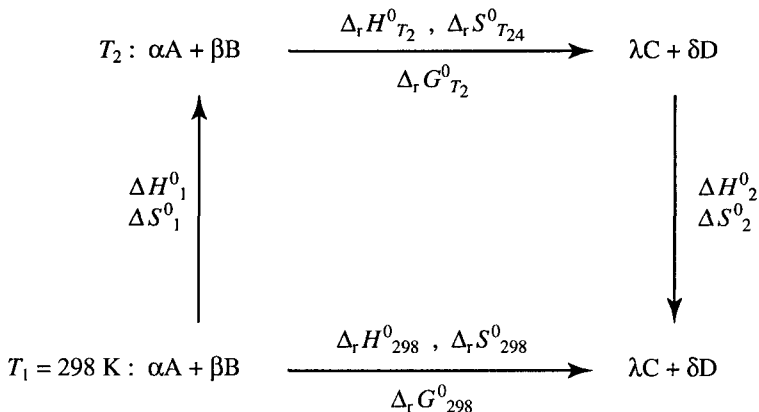
5.5.2 DÉTERMINATION DE $\Delta_r G^0$ À PARTIR DES GRANDEURS STANDARD DE RÉACTION $\Delta_r H_{f,T}^0$ ET $\Delta_r S_T^0$

L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ (ou variation d'enthalpie libre pour un avancement ramené à l'unité) associée à une réaction chimique à une température donnée peut être calculée à partir de la relation :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Ce calcul nécessite la détermination de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ à partir des données fournies par les tables thermodynamiques.

Le calcul de $\Delta_r G^0$ à une température T_2 différente de $T_1 = 298 \text{ K}$ est un peu plus compliqué. Il fait intervenir un cycle thermodynamique permettant d'évaluer les valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ à T_2 :



On a :

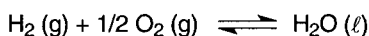
$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - (\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 dT$$

$$\Delta_r S_{T_2}^0 = \Delta_r S_{298}^0 - (\Delta S_1^0 + \Delta S_2^0) = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 dT$$

$$\Delta_r G_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_2}^0 - T_2 \Delta_r S_{T_2}^0$$

Exercice d'application 5.3

Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ associée à la réaction de synthèse de l'eau à 25°C :



Données :	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_r H_{f,298}^0$ (kJ.mol ⁻¹) :	—	—	- 285,6
S_{298}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) :	130,5	205,0	69,9

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r G_{f,298}^0 = \Delta_r H_{f,298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0$$

$$\Delta_r H_{f,298}^0 = \Delta_r H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - S_{298}^0(\text{H}_2) - \frac{1}{2} S_{298}^0(\text{O}_2) \\ &= 69,9 - 130,5 - (205/2) \\ &= -0,163 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_{f,298}^0 = -285,6 - 298(-0,163) = -237 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{f,298}^0 < 0 : \text{réaction spontanée et exothermique}$$

Exercice d'application 5.4

Démontrer que pour l'eau à l'état gazeux et à la température T ($T > 298 \text{ K}$), $\Delta_r G_{f,T}^0$ peut être calculée par la relation :

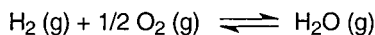
$$\Delta_r G_{f,T}^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}} = -2,41.10^5 - 9,95 T + 9,95 \ln T$$

Déterminer alors $\Delta_r G_{f,400}^0$, puis comparer avec la valeur obtenue à 298 K (Ex App 5.3).

On donne les capacités calorifiques :

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) :	28,9	29,3	33,6

+ données de l'Ex. App 5.3. On considérera les C_p^0 indépendantes de T .



$$\Delta_r G_{f,T}^0 = \Delta_r H_{f,T}^0 - T \Delta_r S_T^0$$

$$= \Delta_r H_{f,298}^0 + \int_{298}^T \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 dT - \Delta_r S_{f,298}^0 - \int_{298}^T \frac{\sum_i \nu_i C_{p,i}^0}{T} dT$$

$$\sum_i \nu_i C_{p,i}^0 = -9,95 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{D'où : } \Delta_r G_{f,T}^0 &= -241,6 \cdot 10^3 - 9,95 (T - 298) + 44,7 + 9,95 (\ln T - \ln 298) \\ &= -241,6 \cdot 10^3 - 9,95 T + 9,95 \ln T \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_{f,400}^0 = -245,5 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

5.5.3 DÉTERMINATION DE $\Delta_r G^0$ À PARTIR DES ENTHALPIES LIBRES STANDARD DE FORMATION, $\Delta_r G_f^0$

La fonction enthalpie libre étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une réaction chimique peut être calculée en appliquant la loi de Hess.

Nous pouvons utiliser cette propriété pour la formation d'un composé chimique à partir des corps purs simples le constituant, et définir une **enthalpie libre standard de formation** $\Delta_r G_{f,T}^0$ comme la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole d'un composé à partir de ses corps purs simples pris dans les conditions standard de référence.

$$\Delta_r G_{f,T}^0 = \Delta_r H_{f,T}^0 - T \Delta_r S_T^0$$

Les valeurs de $\Delta_r G_{f,T}^0$ sont données dans les tables thermodynamiques. Sinon, elles sont calculées à partir des valeurs de $\Delta_r H_{f,T}^0$ et $\Delta_r S_T^0$, sachant que l'enthalpie libre molaire standard de formation $\Delta_r G_{f,T}^0$ d'un corps pur simple pris dans son état standard de référence est nulle par définition.

La connaissance des enthalpies libres standard molaire de formation permet alors de calculer simplement $\Delta_r G_T^0$. En effet, il vient d'après la loi de Hess :

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_r G_{f,i}(T) \quad (5.16)$$

ν_i : coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i .

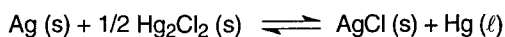
Les enthalpies libres standard molaires de formation de quelques composés à 298 K sont données dans le tableau 5.2 (on trouvera une liste plus complète de données dans l'annexe 5).

**TABLEAU 5.2 - QUELQUES VALEURS
D'ENTHALPIE LIBRE STANDARD MOLAIRE DE FORMATION À 298 K.**

$\Delta_r G_{f,298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r G_{f,298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)
H ₂ (g) 0	CaO (s) - 603,3
H (g) 203,3	CaCO ₃ (calcite) - 1128,8
H ⁺ (aq) 0	FeO (s) - 240,8
OH ⁻ (aq) - 157,3	Fe ₂ O ₃ (s) - 742,2
O ₃ (g) 163,2	Fe ₃ O ₄ (s) - 1015,4
H ₂ O (ℓ) - 237,1	FeCl ₂ (s) - 302,3
H ₂ O (g) - 228,6	FeCl ₃ (s) - 334,0
H ₂ O ₂ (ℓ) - 120,4	Hg ₂ Cl ₂ (s) - 210,7
H ₂ O ₂ (g) - 105,6	C (diamant) 2,9
NH ₃ (g) - 16,4	CO (g) - 137,2
NH ₄ ⁺ (aq) - 79,4	CO ₂ (g) - 394,4
N ₂ H ₄ (g) 159,4	CH ₄ (g) - 50,3
NO ₂ (g) 51,3	CH ₃ Br (g) - 26,3
N ₂ O ₅ (s) 113,9	CH ₃ OH (ℓ) - 166,6
Br ₂ (g) 3,1	CH ₃ NH ₂ (g) 32,7
Br (g) 82,4	C ₂ H ₂ (g) 210,7
HF (g) - 275,4	C ₂ H ₄ (g) 68,4
HCl (aq) - 131,2	C ₂ H ₆ (g) - 31,9
HCl (g) - 95,3	C ₂ H ₅ OH (ℓ) - 174,8
HBr (g) - 53,4	Cyclohexane (ℓ) 24,3
SO ₂ (g) - 300,1	Cyclohexane (g) - 31,8
SO ₃ (g) - 371,1	Benzène (ℓ) 124,5
AgCl (s) - 109,8	Benzène (g) 129,6

Exercice d'application 5.5

Calculer le $\Delta_r G_{298}^0$ de la réaction :



en utilisant :

- les valeurs de $\Delta_r H_{f,298}^0$ et $S_{f,298}^0$
- les valeurs de $\Delta_r G_{f,298}^0$

Données :	Ag (s)	Hg ₂ Cl ₂ (s)	AgCl (s)	Hg (ℓ)
$\Delta_r H_{f,298}^0$ (kJ.mol ⁻¹) :	—	264,7	- 126,9	—
$S_{f,298}^0$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) :	42,7	195,6	96,0	77,3
$\Delta_r G_{f,298}^0$ (kJ.mol ⁻¹) :	—	- 210,5	-109,6	—

a. Calcul utilisant les grandeurs standard de réaction :

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - (298)(\Delta_r S_{298}^0)$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = -126,90 - 0,5 (264,7) = + 5,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 90,0 + 77,3 - [42,7 + 0,5 (195,6)] = 32,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{soit : } \Delta_r G_{298}^0 = 5,45 - 298 (32,8 \cdot 10^{-3}) = - 4,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b. On peut obtenir ce résultat en utilisant les enthalpies libres standard de formation :

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum v_i \Delta_r G_{f,298}^0 (\text{produits}) - \sum v_j \Delta_r G_{f,298}^0 (\text{réactifs})$$

$$= - 109,6 - 0,5 (- 210,5)$$

$$= - 4,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'avantage de la première méthode est de permettre une comparaison des termes $\Delta_r H^0$ et $T \Delta_r S^0$. On peut ainsi constater que cette réaction est spontanée bien qu'elle soit défavorisée énergétiquement (réaction endothermique).

5.5.4 VARIATION DE $\Delta_r G^0$ AVEC LA TEMPÉRATURE

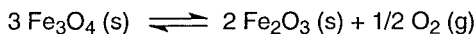
- Lorsque l'intervalle de température considéré n'est pas important, les variations de $\Delta_r H^0$ et de $\Delta_r S^0$ peuvent être négligées. Dans ce cas, on écrit :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{T_1}^0 &= \Delta_r H^0 - T_1 \Delta_r S^0 \Rightarrow \frac{\Delta_r G_{T_1}^0}{T_1} = \frac{\Delta_r H^0}{T_1} - \Delta_r S^0 \\ \Delta_r G_{T_2}^0 &= \Delta_r H^0 - T_2 \Delta_r S^0 \Rightarrow \frac{\Delta_r G_{T_2}^0}{T_2} = \frac{\Delta_r H^0}{T_2} - \Delta_r S^0 \\ \frac{\Delta_r G_{T_2}^0}{T_2} - \frac{\Delta_r G_{T_1}^0}{T_1} &= \Delta_r H^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (5.17)$$

L'équation 5.17 permet de déterminer l'enthalpie libre de réaction à une température T_2 différente de T_1 .

Exercice d'application 5.6

La réaction suivante n'est pas spontanée à température ambiante :



Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 25°C et déterminer ensuite la température pour laquelle cette réaction devient spontanée dans les conditions standard.

Données : $\Delta_r H_{298}^0 = 235,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et tableau 5.2

$$\Delta_r G_{298}^0 = 2(-1015,4) - 3(-742,2) = 195,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

La réaction deviendra spontanée pour $\Delta_r G_T^0 \leq 0$. La température T_2 correspondante peut être calculée par l'équation (5.17) :

$$\begin{aligned} \frac{0}{T_2} - \frac{195,8 \cdot 10^3}{298} &= 235,8 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298} \right) \\ - \frac{195,8}{(298)(235,8)} &= \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298} \right) \\ - \frac{195,8}{(298)(235,8)} + \frac{1}{298} &= \frac{1}{T_2} \end{aligned}$$

soit : $T_2 = 1757 \text{ K}$

- Lorsque $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ ne peuvent plus être considérés indépendants de la température, la démarche à suivre est différente :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (5.18)$$

soit en dérivant par rapport à T :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} (\Delta_r G_T^0) &= \frac{d}{dT} [\Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0] \\ &= \frac{d}{dT} (\Delta_r H_T^0) - \Delta_r S_T^0 - T \frac{d}{dT} (\Delta_r S_T^0) \\ &= \Delta_r C_P^0 - \Delta_r S_T^0 - T \frac{\Delta_r C_P^0}{T} \end{aligned}$$

d'où : $\frac{d}{dT} (\Delta_r G_T^0) = -\Delta_r S_T^0 \quad (5.19)$

En combinant les équations (5.18) et (5.19), on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_T^0 + T \left(\frac{d}{dT} \Delta_r G_T^0 \right) \\ \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r G_T^0 - T \left(\frac{d}{dT} \Delta_r G_T^0 \right) \end{aligned}$$

Si l'on multiplie chaque membre de cette dernière équation par $-1/T^2$, on obtient une relation connue sous le nom de relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G_T^0}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H_T^0}{T^2} \quad (5.20)$$

5.6 POTENTIEL CHIMIQUE

5.6.1 DÉFINITION, CONDITION D'ÉVOLUTION SPONTANÉE

5.6.1.1 Définition

Un système fermé ne peut pas échanger de matière avec le milieu extérieur. Il peut par contre, au cours d'une transformation réversible, échanger avec l'extérieur du travail mécanique ($\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P dV$) et/ou de l'énergie thermique ($\delta Q_{\text{rév}} = \delta Q = T dS$). L'état d'un système fermé peut être défini par deux paramètres : la température T et la pression P ou le volume V et l'entropie S . Les expressions différentielles des fonctions d'état que nous avons étudiées jusqu'ici prennent donc les formes suivantes pour une transformation élémentaire réversible :

$$dU = \delta Q + \delta W = -PdV + TdS$$

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = VdP + TdS$$

$$dF = d(U - TS) = dU - d(TS) = -PdV - SdT$$

$$dG = d(H - TS) = dH - d(TS) = VdP - SdT$$

Dans un système ouvert, des échanges de matière peuvent s'effectuer avec l'extérieur. On peut y introduire ou en extraire (de manière sélective) un constituant quelconque. La composition chimique du système peut varier soit par l'introduction ou l'extraction d'une ou plusieurs substances, soit par l'existence d'une réaction chimique qui fait disparaître les réactifs et apparaître des nouvelles substances (les produits). La définition d'un tel système nécessite donc l'utilisation d'une nouvelle variable d'état liée à la composition chimique (nombre de moles de chaque constituant).

Considérons un système homogène (monophasé) constitué de n_1 moles d'une substance A_1 , n_2 moles de A_2 , ..., n_i moles de A_i . L'enthalpie libre G d'un tel système étant une fonction extensive, elle dépend de la composition chimique du système considéré :

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

dG étant une différentielle totale exacte :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i} dn_i$$

Les dérivées partielles $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i}$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i}$ étant respectivement égales à V et $-S$,

il vient :

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j} dn_i$$

La dérivée partielle de G par rapport à n_i (nombre de moles du constituant A_i) à P , T et n_j constants est, par définition, le potentiel chimique μ_i du constituant A_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (5.21)$$

Le potentiel chimique μ_i de l'espèce i est donc son enthalpie libre molaire partielle.

Par un raisonnement analogue, on obtient des expressions semblables pour les différentielles des autres fonctions d'état :

$$dU = -P dV + T dS + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = V dP + T dS + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -P dV - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

On constate que ces quatre expressions font apparaître le potentiel chimique du constituant A_i comme une dérivée partielle par rapport à n_i , ce qui amène à une définition étendue du potentiel chimique aux fonctions d'état G , U , H et F :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P, S, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_{j \neq i}}$$

Le potentiel chimique μ_i étant une grandeur molaire partielle, c'est une **grandeur intensive**.

5.6.1.2 Retour sur la condition d'évolution spontanée

L'expression de dG tenant compte d'une variation de composition chimique devient :

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.22)$$

La condition d'évolution spontanée pour une transformation quelconque étant (voir § 5.3.2) :

$$dG - V dP + S dT \leq \delta W' \quad (W' : \text{travail non mécanique})$$

$$\sum_i \mu_i dn_i \leq dW' \quad (5.23)$$

Dans le cas particulier des **transformations à P et T constantes**, on retrouve la condition d'évolution spontanée définie par l'équation (5.10) :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i < dW' \quad (5.24)$$

Cette expression est une des expressions clé de la thermodynamique chimique.

Elle montre que lors d'une transformation effectuée à pression et température constantes, un travail utile peut être récupéré à condition que la composition chimique du système soit modifiée : travail électrique fourni par une pile, travail mécanique fourni par les muscles, etc.

Lorsqu'aucun travail utile n'est échangé par le système, la condition d'évolution spontanée s'écrit :

$$dG < 0$$

5.6.2 ENTHALPIE LIBRE TOTALE ET POTENTIEL CHIMIQUE

5.6.2.1 Potentiel chimique et enthalpie libre

L'enthalpie libre totale d'un système chimique est reliée directement aux potentiels chimiques de ses constituants. La fonction G étant une fonction extensive, on a, dans le cas d'un système chimique comprenant un seul constituant :

$$G_i = n_i \mu_i$$

$$\mu_i = \frac{G_i}{n_i} = G_{m,i}$$

On constate donc que le **potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire G_m** .

Pour un système constitué de plusieurs constituants, G est donné par l'expression suivante (voir chap.1, § 1.6.2) :

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \sum_i n_i \mu_i \quad (5.25)$$

Remarque

Une conséquence de l'équation $G = \sum n_i \mu_i$ se manifeste dans l'expression des autres fonctions d'état. En effet, de l'expression $G = H - TS$, on tire H , U et F :

$$H = G + TS = TS + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$U = H - PV = TS - PV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$F = U - TS = -PV + \sum_i \mu_i dn_i$$

5.6.2.2 Relation de Gibbs-Duhem

La variation d'enthalpie libre totale d'un système peut être obtenue par différenciation de l'équation (5.25) :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

En comparant avec l'équation (5.22) :

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$V dP - S dT = \sum_i n_i d\mu_i$$

$$S dT - V dP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (5.26)$$

C'est la relation de **Gibbs-Duhem**. Elle relie la variation des potentiels chimiques aux variations correspondantes de T et P .

De nombreuses transformations ou réactions chimiques s'effectuent à T et P constantes. Dans ces conditions, on a :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (5.27)$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \dots \quad (5.28)$$

expression dans laquelle μ_i apparaît comme le taux de variation de G lorsque le nombre de moles du constituant n_i varie, ceux des autres constituants restant constants.

5.6.3 VARIATION DU POTENTIEL CHIMIQUE AVEC LA PRESSION

Soit la transformation isotherme de n moles d'un gaz parfait à composition constante :

$$G(P_0, T, n) \longrightarrow G(P, T, n)$$

La variation de G avec la pression est :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} = V = \frac{nRT}{P}$$

Après intégration :

$$G(P, T, n) = G(P_0, T, n) + nRT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

$$\mu_{(P, T)} = \mu_{(P_0, T)} + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Lorsque le système chimique se trouve initialement dans les conditions standard, la pression P_0 est égale à la pression de l'état standard P^0 . Le terme $\mu(P^0, T)$ représente le potentiel chimique standard μ_T^0 du gaz considéré.

$$\mu(P, T) = \mu_T^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (5.29)$$

Comme $P^0 = 1 \text{ bar}$:

$$\mu(T, P) = \mu_T^0 + RT \ln P \quad (5.30)$$

Dans un mélange parfait de gaz parfaits, cette relation peut être appliquée à chaque constituant, puisque l'on peut supposer que chaque gaz se comporte comme s'il était seul :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i \quad (5.31)$$

avec P_i , pression partielle du constituant A_i . L'enthalpie libre du mélange sera alors :

$$G(T, P) = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \mu_i^0 + RT \sum_i n_i \ln P_i \quad (5.32)$$

5.6.4 NOTION D'ACTIVITÉ

EXPRESSION GÉNÉRALISÉE DU POTENTIEL CHIMIQUE

Les systèmes chimiques peuvent être constitués de plusieurs phases, chaque phase étant formée d'un corps pur ou d'un mélange homogène (ou solution) de solides, liquides ou gaz. Or l'expression du potentiel chimique des équations 5.30 et 5.31 n'est applicable qu'à un système homogène gazeux. Une expression généralisée est la suivante :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_i \quad (5.33)$$

$\mu_i(T, P)$: potentiel chimique du constituant i

$\mu_i^*(T, P)$: potentiel chimique de référence du constituant i .

Le terme a_i représente l'**activité** du constituant i :

$$a_i = \gamma_i \frac{X_i}{X_{\text{ref}}} \quad (5.34)$$

avec X_i : variable d'état de composition chimique pour le constituant i

X_{ref} : valeur de référence prise par la variable X_i dans l'état de référence choisi pour le constituant i

γ_i : coefficient d'activité du constituant i

L'activité a_i est une grandeur sans dimension. Sa définition nécessite la connaissance des variables X_i et X_{ref} ainsi que la valeur du coefficient d'activité γ_i .

Le coefficient d'activité γ_i est une mesure des interactions existant entre les particules dans une phase homogène. Il est égal à 1 pour un système idéalisé (gaz parfait ou solution idéale), c'est-à-dire un système pour lequel les interactions entre particules sont considérées comme étant nulles.

Dans le cas des système réels, les interactions entre particules deviennent importantes et γ_i prend des valeurs généralement comprises entre 0 et 1 :

$$0 < \gamma_i < 1$$

Remarque

- ♦ Le coefficient d'activité prend des valeurs supérieures à 1 pour des composés moléculaires comme le sucre. Il arrive également que γ devienne supérieur à 1 pour des composés ioniques concentrés. Ainsi $\gamma > 1$ pour HCl et MgCl_2 lorsque $C > 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ♦ Dans le cas des solutions réelles, le coefficient d'activité γ_i d'une espèce ionique i de charge z_i et de concentration C_i peut être calculé à l'aide de la relation de Debye-Hückel étendue ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < C < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$\log \gamma_i = - \frac{A(z_i)^2 \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}$$

A et B sont deux constantes liées aux caractéristiques du solvant, a est le rayon de l'ion solvaté exprimé en angström et I est la force ionique de la solution ($I = 1/2 \sum_i C_i z_i^2$). En milieu aqueux à 25°C, on a :

$$\log \gamma_i = - \frac{0,509 (z_i)^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

5.6.4.1 Potentiel chimique d'un gaz

♦ Gaz parfait ($\gamma = 1$)

La variable d'état de composition chimique est la pression partielle : $X_i = P_i = x_i P$.

On prend comme *état de référence* le gaz dans son *état standard* (voir chap. 1, § 1.3.4) : $X_{\text{ref}} = P^0 = 1 \text{ bar}$. Il vient :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} = P_i \quad (P_i \text{ en bar})$$

$$\mu_{i(T,P)} = \mu_{i(T,P^0)}^* + RT \ln P_i$$

Comme l'état de référence choisi pour le gaz est l'état standard, le potentiel chimique de référence est égal au potentiel chimique standard : $\mu_{i(T,P^0)}^* = \mu_{i(T)}^0$. D'où :

$$\mu_{i(T,P)} = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln P_i \quad (5.35)$$

♦ Gaz réel ($\gamma < 1$)

$$\mu_{i(T,P)} = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln (\gamma_i P_i) \quad (5.36)$$

Le terme $(\gamma_i P_i)$ est appelé *fugacité* du gaz et traduit l'écart à un comportement de gaz parfait.

Remarque

Le *potentiel chimique standard* noté $\mu_{(T)}^0$ est le potentiel chimique pris par un constituant quelconque dans son état standard. Pour un gaz par exemple, l'état standard est le gaz parfait de même formule chimique sous une pression $P = P^0 = 1 \text{ bar}$.

5.6.4.2 Potentiel chimique en phase condensée

♦ Cas des liquides

La variable d'état de composition chimique est la fraction molaire x_i :

$$X_i = x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{N} \quad \text{avec } N, \text{ nombre total de moles}$$

L'état de référence pour un liquide est le *liquide pur* : $X_{\text{ref}} = x_{\text{ref}} = 1$. D'où :

$$\mu_{i(T,P)} = \mu_{i(T,P,x_{\text{ref}}=1)}^* + RT \ln x_i$$

Le potentiel chimique de référence s'exprime en fonction du potentiel chimique standard du liquide (potentiel chimique du liquide pur sous $P = P^0 = 1 \text{ bar}$) et du volume molaire V_m du liquide pur :

$$\mu_{i(T,P,x_{\text{ref}}=1)}^* = \mu_{i(T,P^0)} + \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP = \mu_{i(T,P^0)} + \int_{P^0}^P V_m dP$$

L'intégrale dans l'expression précédente traduit la dépendance du potentiel chimique de référence en fonction de la pression. Ce terme étant généralement très petit, on le négligera le plus souvent :

$$\mu_{i(T,P,x_{\text{ref}}=1)}^* \approx \mu_{i(T,P^0)} = \mu_{i(T)}^0$$

$$\text{soit :} \quad \mu_{i(T,P)} \approx \mu_{i(T)}^0 + RT \ln x_i \quad (5.37)$$

- Pour un liquide pur ($x_i = 1$) ou un solvant ($x_i \approx 1$) :

$$\begin{aligned} a_i &= 1 \\ \mu_{i(T,P)} &\approx \mu_{i(T)}^0 \end{aligned} \quad (5.38)$$

- Pour un mélange non idéal de liquides :

$$\mu_{i(T,P)} \approx \mu_{i(T)}^0 + RT \ln (\gamma_i x_i) \quad (5.39)$$

γ_i étant le coefficient d'activité du constituant liquide i .

♦ Cas des solides purs

La variable d'état X_i est la fraction molaire x_i :

$$X_i = x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{N}$$

Dans un système chimique donné, chaque solide pur constitue une phase indépendante. La fraction molaire est par conséquent égale à 1.

$$X_i = x_i = X_{\text{ref}} = 1 \quad \text{et} \quad a_i = 1$$

En négligeant les variations du potentiel chimique avec la pression, il vient :

$$\mu_{i(T,P)} \approx \mu_{i(T)}^0 \quad (5.40)$$

♦ Cas des solutions aqueuses

• *Solution diluée (ou idéale, $\gamma = 1$)*

La variable d'état de choix est la concentration molale m :

$$X_i = m_i = \frac{\text{nombre de moles de } A_i}{1 \text{ kg de solvant}}$$

En pratique, on préfère utiliser la concentration molaire C :

$$X_i = C_i = [A_i] = \frac{\text{nombre de moles de } A_i}{1 \text{ L de solution}}$$

En effet, dans le cas des solutions aqueuses diluées, la masse du soluté étant négligeable devant celle du solvant, on peut confondre molalité et molarité.

L'état de référence pour un soluté i est une *solution de concentration* $X_{\text{ref}} = C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *extrapolée à dilution infinie*. Il s'agit d'un *état de référence hypothétique*.

$$\mu_{i(T,P)} = \mu_{i(T,P,C^0)}^* + RT \ln C_i$$

Le potentiel chimique de référence s'exprime en fonction du potentiel chimique standard du soluté (potentiel chimique du soluté à la concentration $C_i = C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ extrapolée à dilution infinie et sous $P = P^0 = 1 \text{ bar}$) et du volume molaire V_m du soluté infiniment dilué :

$$\mu_{i(T,P,C^0)}^* = \mu_{i(T,P^0,C^0)} + \int_{P^0}^P V_m dP$$

L'intégrale dans l'expression précédente traduit la dépendance du potentiel chimique de référence en fonction de la pression. On négligera *le plus souvent* cette dépendance :

$$\begin{aligned} \mu_{i(T,P,C^0)}^* &\approx \mu_{i(T,P^0,C^0)} = \mu_{i(T)}^0 \\ \mu_{i(T,P)} &\approx \mu_{i(T)}^0 + RT \ln C_i \end{aligned} \quad (5.41)$$

• *Solution concentrée (ou réelle, $\gamma \neq 1$)*

Les interactions entre particules ne sont plus négligeables. L'activité s'écrit :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^0} = \gamma_i C_i \quad (C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{et :} \quad \mu_{i(T,P)} \approx \mu_{i(T)}^0 + RT \ln (\gamma_i C_i) \quad (5.42)$$

On constate donc que l'on peut toujours écrire le potentiel chimique sous la forme :

$$\mu_{i(T,P)} = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln \left(\gamma_i \frac{X_i}{X_{\text{ref}}} \right) = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln a_i \quad (5.43)$$

avec $\mu_{i(T)}^0$ = potentiel chimique standard du constituant i

γ_i = 1 (système idéalisé)

X_i = P_i (gaz)

= x_i (solide ou liquide pur)

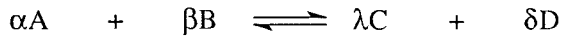
= C_i (soluté)

X_{ref} = 1 (unité SI)

Dans cette expression, la dépendance en pression du potentiel chimique pour les solides, liquides et solutés est négligée.

5.7 ENTHALPIE LIBRE DE RÉACTION EN FONCTION DE L'AVANCEMENT DE RÉACTION

Soit une réaction monotherme et monobare :



$t = 0$ (état initial) : $n_0(A)$ $n_0(B)$ $n_0(C)$ $n_0(D)$

instant t (état intermédiaire) : $n_t(A)$ $n_t(B)$ $n_t(C)$ $n_t(D)$

$n_0(A) - \alpha \xi$ $n_0(B) - \beta \xi$ $n_0(C) + \lambda \xi$ $n_0(D) + \delta \xi$

avec $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \Rightarrow dn_i = \nu_i d\xi$

La variation élémentaire d'enthalpie libre à T et P constantes s'écrit (voir éq. 5.24) :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = (\lambda \mu_C + \delta \mu_D - \alpha \mu_A - \beta \mu_B) d\xi$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \lambda \mu_C + \delta \mu_D - (\alpha \mu_A + \beta \mu_B)$$

Remplaçons les potentiels chimiques μ_i par leurs expressions : $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \lambda \mu_C^0 + \delta \mu_D^0 - (\alpha \mu_A^0 + \beta \mu_B^0) + RT \ln \left[\frac{(a_C)^\lambda (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta} \right]$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad (5.44)$$

$\prod_i$ représentant le produit mixte des activités.

Le terme $\sum \nu_i \mu_i^0 = \Delta_r G_T^0$ est par définition l'**enthalpie libre standard de réaction**. Indépendante de l'avancement de la réaction, elle ne dépend que de la température.

La relation (5.44) est absolument fondamentale. C'est elle qui nous permettra de comprendre l'évolution d'une réaction chimique depuis l'état initial jusqu'à l'état d'équilibre (voir chap. 6).

On notera d'ores et déjà que l'**enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est une grandeur dérivée ou instantanée, ou encore locale**, puisque c'est par définition la dérivée partielle de G par rapport à ξ , à T et P constantes. **Ce n'est donc pas la variation d'enthalpie libre G entre l'état initial du système et l'état du système au point d'avancement ξ .**

Par contre, l'**enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ est indépendante de ξ** puisque c'est une grandeur standard. **Elle représente la variation d'enthalpie libre standard G^0 par mol d'avancement de la réaction.**

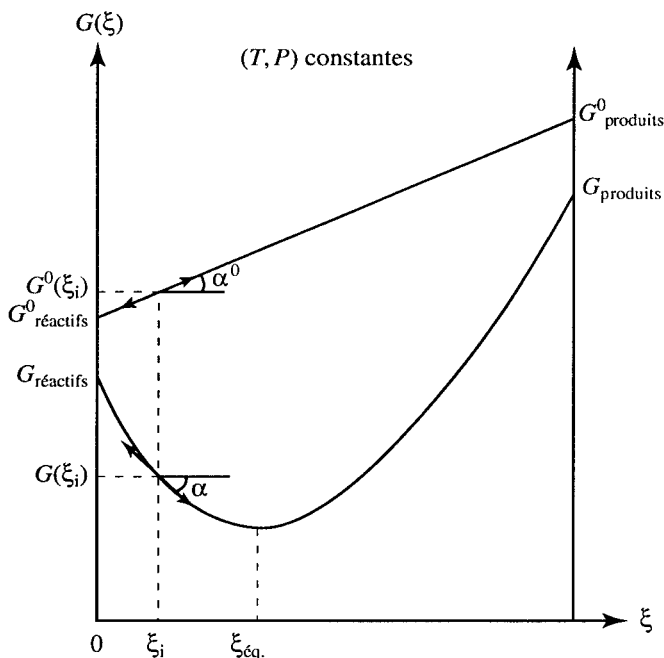


FIGURE 5.2 - VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE EN FONCTION DE L'AVANCEMENT DE RÉACTION

En tout point d'avancement ξ_i , on identifie en valeur numérique :

$$\tan \alpha^0 = \frac{G^0(\xi_i) - G_R^0}{\xi_i - 0} = \Delta_r G^0 = \text{constante}$$

$$\tan \alpha = \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{\xi=\xi_i} = \Delta_r G \neq \text{constante}$$

Remarque

La figure 5.2 montre qu'une **évolution spontanée** des produits vers un état d'équilibre **peut avoir lieu même lorsque $\Delta_r G^0 > 0$** .

On particularise la relation 5.44 à une réaction entre gaz parfaits et on pose :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} = P_i \quad (P^0 = 1 \text{ bar}, P_i \text{ en bar})$$

il vient :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \left[\frac{(P_C)^\lambda (P_D)^\delta}{(P_A)^\alpha (P_B)^\beta} \right]$$

Ainsi, la variation d'enthalpie libre d'une réaction entre gaz parfaits peut être déterminée à tout instant si l'on peut mesurer les pressions partielles, les valeurs de $\mu_{i,T}^0$ étant données dans les tables thermodynamiques.

Pour des réactions en solution idéale (diluée) :

$$a_i = \frac{C_i}{C^0} = C_i \quad (\text{avec } C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, C_i \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

et :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \left[\prod_i (C_i)^{\nu_i} \right]$$

EXERCICES

5.1 Compression d'un gaz

Une mole d'un gaz parfait se trouvant initialement dans les conditions standard évolue de façon isotherme et réversible vers un état final pour lequel la pression du gaz prend la valeur de 0,1 bar.

Calculer la variation d'entropie ΔS et d'enthalpie libre ΔG associées à cette transformation.

5.2 Congélation de l'eau surfondue

a - Calculer la variation d'entropie et la variation d'enthalpie libre accompagnant la congélation de 10 g d'eau à 0°C sous une pression de 1 bar.

b - L'eau liquide peut exister à une température inférieure à 0°C en état de surfusion. Cet état est instable et peut disparaître à la moindre perturbation par congélation spontanée et irréversible.

1 - Calculer la variation d'entropie lors de la congélation de 10 g d'eau surfondue à -10°C.

2 - Calculer la variation d'enthalpie libre pour la même transformation.

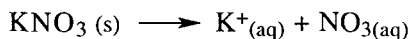
3 - Que peut-on en conclure quant à la nature de cette transformation ?

4 - Quelle est la valeur numérique de la création irréversible d'entropie ?

Données : $C_p^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} = 75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $C_p^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{solide}} = 37,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r H_{\text{fus}, 273}^0 = 6,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r H_{\text{fus}, 263}^0 = 5,654 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.3 Dissolution du nitrate de potassium (KNO_3) dans l'eau

a - Calculer l'enthalpie standard de dissolution $\Delta_r H_{\text{dissol}}^0$ de KNO_3 solide dans l'eau à 298 K :



b - La valeur positive de $\Delta_r H_{\text{dissol}}^0$ signifie que la réaction de dissolution est énergétiquement défavorable. Cependant la dissolution de $\text{KNO}_3 (\text{s})$ dans l'eau est spontanée.

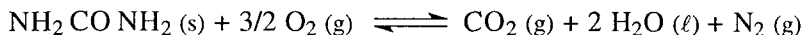
Discuter le facteur qui rend spontanée cette réaction en rappelant la condition de spontanéité pour une réaction chimique.

c - Quelle valeur minimale doit prendre $\Delta_r S_{\text{dissol}}^0$ pour que la dissolution de $\text{KNO}_3 (\text{s})$ dans l'eau soit spontanée à 298 K ?

d - Calculer alors la variation d'entropie standard de réaction accompagnant la dissolution de $\text{KNO}_3 (\text{s})$ dans l'eau à 298 K.

Données :	$\text{KNO}_3 (\text{s})$	K^+_{aq}	$\text{NO}_3^{-}_{\text{aq}}$
$\Delta_r H_{\text{f}, 298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$:	-496,5	-252,4	-207,0
$\Delta_r G_{\text{f}, 298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$:	-393,0	-283,2	-111,0

5.4 La combustion d'une mole d'urée solide, dans les conditions standard, libère 633,1 kJ à 25°C :



Connaissant l'enthalpie libre standard de réaction de formation de l'urée solide à partir de $\text{CO}_2 (\text{g})$ et $\text{NH}_3 (\text{g})$:



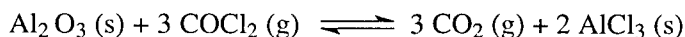
$$\Delta_r G_{298}^0 = 1,197 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

calculer l'entropie molaire standard S_{298}^0 de l'urée solide.

Données :	$\text{NH}_3 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\ell)$
$S_{298}^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$:	192,5	213,7	70,2
$\Delta_r H_{f, 298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$:	- 48,0	- 393,1	- 285,6

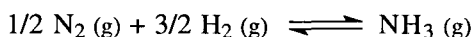
5.5 Enthalpie libre de réaction

Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ accompagnant la réaction suivante à 298 K :



Données :	$\text{Al}_2 \text{O}_3 (\text{s})$	$\text{COCl}_2 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{AlCl}_3 (\text{s})$
$-\Delta_r H_{f, 298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$:	1669,8	233,0	393,1	695,4
$S_{298}^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$:	51,0	298,2	213,6	167,4

5.6 La réaction de synthèse de l'ammoniac est :



a - Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ à 25°C et à 500°C.

b - Commenter les résultats obtenus.

c - Calculer la chaleur dégagée ou absorbée par la synthèse de 1 m³ de $\text{NH}_3 (\text{g})$ à 500°C, sous une pression de 1 bar.

Données :	$\Delta_r H_{f, 298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{298}^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_p^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{N}_2 (\text{g})$:	—	191,7	$28,6 + 3,8 \cdot 10^{-3} T$
$\text{H}_2 (\text{g})$:	—	130,6	$27,3 + 3,3 \cdot 10^{-3} T$
$\text{NH}_3 (\text{g})$:	- 48,2	192,5	$29,8 + 2,5 \cdot 10^{-2} T$

5.7 Potentiel chimique

Le potentiel chimique est le même quelle que soit la fonction d'état à partir de laquelle on le définit.

Démontrer, par exemple, l'égalité du potentiel chimique défini à partir des fonctions G et U :

$$\mu_i(G) = \mu_i(U)$$

5.8 Activité d'un solide ou d'un liquide pur

Calculer l'activité de l'argent métallique et celle de l'eau liquide à 25°C sous une pression $P = 10$ bar.

Commenter les résultats obtenus.

Données : Densité (à 25°C) Masse molaire (g . mol⁻¹)

Ag (s) : 10,5 107,87

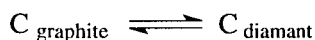
H₂O (ℓ) : 0,997 18,00

5.9 Formes allotropiques du carbone

Le carbone existe sous deux variétés allotropiques : graphite et diamant. Les données thermodynamiques relatives à ces deux formes allotropiques sont regroupées dans le tableau suivant :

	$\Delta_r H_{f,298}^0$ (kJ . mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J . K ⁻¹ . mol ⁻¹)	V_{mol} (mL . mol ⁻¹)
C _{diamant} :	1,88	2,43	3,42
C _{graphite} :		5,69	5,30

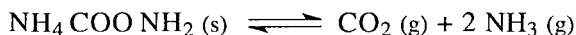
a - Calculer la variation d'enthalpie libre standard à 298 K de la transformation :



Cette transformation est-elle thermodynamiquement possible dans les conditions standard ?

b - Quelle est la pression minimale nécessaire pour effectuer cette transformation à 298 K ? Quelle vaudrait alors l'activité du diamant ? Commenter.

5.10 Le carbamate d'ammonium se décompose en CO₂ et NH₃ :



a - Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de décomposition du carbamate d'ammonium à 25°C.

b - Calculer ensuite l'enthalpie libre de réaction à 25°C et sous la pression atmosphérique, sachant que la proportion molaire de CO₂ (g) dans l'air est de 0,03% et celle de NH₃ (g) négligeable.

c - Le carbamate d'ammonium est-il un composé stable dans l'air à 25°C ?

Données : Tableau 5.2

$\Delta_r G_{f,298}^0$ du carbamate d'ammonium : - 458,0 kJ . mol⁻¹

ELÉMENTS DE RÉPONSE

5.1 $\Delta S = 19,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta G = 5,23 \text{ kJ}$

5.2 a - $\Delta S_{273}^0 = -12,26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G_{273}^0 = 0 \text{ J}$

b - $\Delta S_{263}^0 = -11,50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G_{263}^0 = -99,94 \text{ J}$

$\Delta S_{\text{univ}} = 0,43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

5.3 a - $\Delta_r H_{298}^0 = 37,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c - $\Delta_r S_{298}^0 \geq 124,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

d - $\Delta_r S_{298}^0 = 128,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.4 $S_{\text{urée}, 298}^0 = 98,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.5 $\Delta_r G_{298}^0 = -210,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.6 a - $\Delta_r G_{298}^0 = -16,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_{773}^0 = +37,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c - -816 kJ

5.8 a - $a_{(\text{Ag})} = 1,004$

b - $a_{(\text{H}_2\text{O})\text{I}} = 1,006$

5.9 a - $\Delta_r G_{298}^0 = -2,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b - $P = 15160 \text{ bar}$

$a_{(\text{diam})} = 8,11$

5.10 a - $\Delta_r G_{298}^0 = 30,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b - $\Delta_r G_{298}^0 = -1,03 \cdot 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c - Non

CHAPITRE 6

EQUILIBRES CHIMIQUES

6.1 EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

6.1.1 RÉACTION COMPLÈTE, INCOMPLÈTE, RENVERSABLE NOTION D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

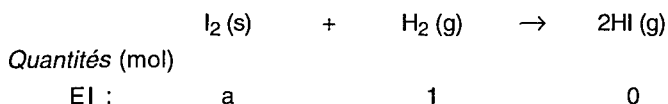
Lorsque l'on met en présence dans un système isolé des composés chimiques (des réactifs) deux observations sont possibles : ou bien le système reste à l'état initial, ou bien il évolue vers un nouvel état, l'état final.

Dans le premier cas, les constituants chimiques ne réagissent pas les uns avec les autres. La composition chimique du système reste donc invariable ainsi que les paramètres macroscopiques initiaux (pression, température). Par exemple, un mélange de dioxygène et de diazote n'évolue pas dans les conditions normales. Ainsi la composition de l'air reste à peu près stable au cours du temps et ce malgré l'addition de CO_2 par combustion, par des réactions radicalaires, etc.

Dans le second cas, le système évolue vers un état final dont la composition chimique est différente de celle de l'état initial. Si après évolution (à la fin de la réaction chimique) le système arrive à un état dans lequel coexistent les produits formés et une fraction de tous les réactifs initiaux, on dit que la **réaction est incomplète**.

Exemple 6.1

Si l'on introduit une mole de H_2 (g) en présence d'iode solide en excès à 298 K et sous 1 bar, la réaction chimique suivante a lieu :



La réaction s'arrête lorsqu'une quantité de H_2 égale à 0,28 mol a réagi. L'avancement de la réaction vaut alors $\xi_f = 0,28$ mol. La composition chimique après réaction est :

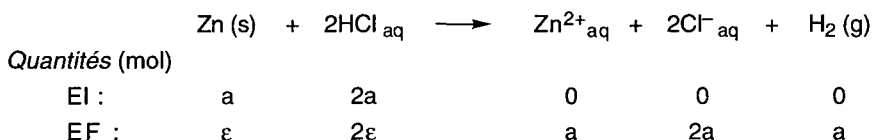


Dans l'état final du système coexistent donc H_2 gazeux, I_2 solide ainsi que HI gazeux. Le système chimique obtenu est stable : sa composition chimique n'évolue plus.

Dans le cas où le système chimique évolue jusqu'à la disparition totale d'un ou plusieurs des réactifs initiaux, on dit que la **réaction est totale ou complète**.

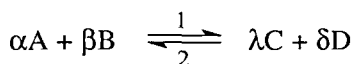
Exemple 6.2

Si l'on introduit du zinc solide dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, une réaction chimique a lieu jusqu'à la disparition totale du réactif en défaut. Dans le cas où l'on fait réagir des quantités stœchiométriques :



Après réaction, le système contient uniquement les produits de la réaction. En effet, la quantité restante ε des réactifs initiaux est si faible qu'elle n'est pratiquement pas mesurable. **La réaction est considérée comme étant complète**. Le système obtenu est stable : sa composition reste invariable dans le temps.

Réaction renversible



La réaction peut s'effectuer aussi bien dans le sens 1 que dans le sens 2. Ce caractère renversible est symbolisé par une double flèche.

Notion d'équilibre thermodynamique d'une réaction chimique

On constate que dans les deux cas (réaction complète ou réaction incomplète), le système arrive après réaction à un état stable au cours du temps.

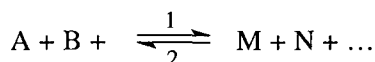
Un système dont les propriétés macroscopiques (pression, température, composition chimique) ne varient plus au cours du temps est un système en équilibre thermodynamique.

6.1.2 ÉQUILIBRE CHIMIQUE

CARACTÉRISTIQUES DE L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

6.1.2.1 Equilibre chimique

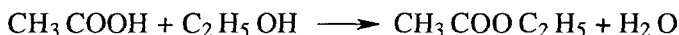
Du point de vue de la cinétique, toutes les réactions sont théoriquement renversables. La réaction suivante peut s'effectuer aussi bien dans le sens 1 que dans le sens 2 :



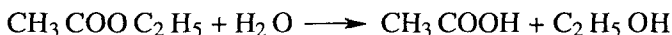
Dans le cas de réactions complètes (voir exemple 6.2), la vitesse de réaction dans le sens 2 est très faible (considérée comme négligeable) devant la vitesse de réaction dans le sens 1. On considère ainsi que la réaction s'effectue uniquement dans le sens 1, c'est-à-dire qu'elle est quasi totale et non renversible.

Par contre **une réaction renversible est une réaction incomplète**. Elle est appelée **équilibre chimique**. Dans son état final, le système est constitué par un mélange **en équilibre** des produits formés et des réactifs non consommés.

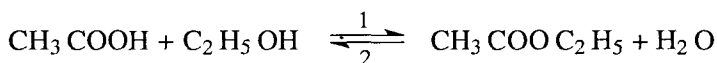
La réaction d'estérification de l'acide éthanoïque (acide acétique) par l'alcool éthylique (éthanol) est une réaction renversible type. Si l'on met en présence l'acide et l'alcool, la réaction démarre :



Les produits obtenus (ester + eau) réagissent alors entre eux suivant la réaction inverse d'hydrolyse :

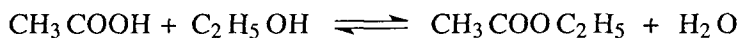


La **réaction globale renversible** est la **somme** de ces deux réactions :



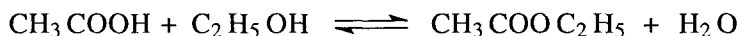
A l'instant $t = 0$ pour cet équilibre, la réaction d'estérification (sens 1) démarre avec une vitesse v_1 . La vitesse d'hydrolyse v_2 (sens 2) est nulle. La vitesse v_1 , qui est fonction de la concentration des réactifs et de la température, diminue rapidement puisque les concentrations en alcool et en acide diminuent. Simultanément, la vitesse v_2 de la réaction d'hydrolyse augmente puisque les concentrations en ester et en eau augmentent. Les deux vitesses v_1 et v_2 , évoluant en sens opposé, deviennent égales à un instant t_e . A partir de ce moment, bien que les deux réactions continuent d'avoir lieu, la composition du système n'évolue plus au cours du temps. En effet, comme $v_1(t_e) = v_2(t_e)$, les quantités des quatre espèces respectivement consommées et produites par unité de temps sont égales, et ce quel que soit $t > t_e$.

Si la réaction démarre avec une mole d'acide et une mole d'alcool, l'état d'équilibre thermodynamique atteint est le même que celui obtenu à partir d'une mole d'ester et d'une mole d'eau :



Quantités (mol)

EI :	1	1	0	0
EF :	0,67	0,67	0,33	0,33



EI :	0	0	1	1
EF :	0,67	0,67	0,33	0,33

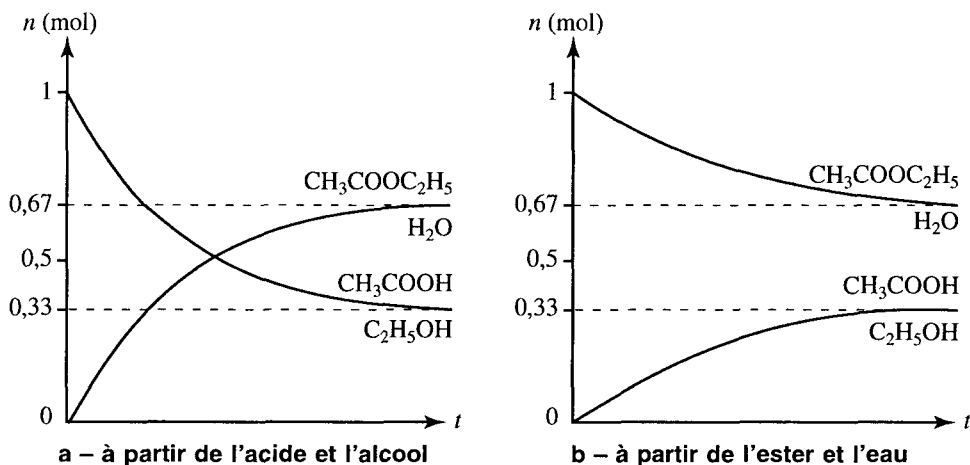


FIGURE 6.0 - VARIATION DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE (réaction d'estérification) DE L'ÉTAT INITIAL À L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE

6.1.2.2 Caractéristiques d'un système chimique en équilibre thermodynamique

Cette étude nous permet de dégager les principaux caractères d'un équilibre chimique ayant atteint l'équilibre thermodynamique :

1. Etant donné un jeu de variables d'état (température, pression, nombre de moles initial total), **l'état d'équilibre thermodynamique du système chimique est unique.**
2. **Un équilibre thermodynamique est un équilibre dynamique :** deux réactions inverses ont lieu avec des vitesses égales non nulles.
3. **Un équilibre thermodynamique est un équilibre stable :** si l'on modifie l'une des variables d'état du système à l'équilibre, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre thermodynamique proche du précédent. Si l'on rétablit les conditions initiales, le système retourne à la situation d'équilibre thermodynamique initiale.
4. **Un système chimique à l'équilibre thermodynamique a une composition chimique fixe dans le temps.** Celle-ci ne varie pas aussi longtemps qu'on ne modifie pas les paramètres d'état du système par une perturbation externe (extraction ou introduction d'une des espèces participant à l'équilibre, changement de pression ou de température).

6.1.3 ÉQUILIBRE CHIMIQUE HOMOGÈNE, HÉTÉROGÈNE ÉQUILIBRE PHYSIQUE

◆ *Notion de phase*

Une phase est une partie d'un système où les grandeurs intensives (concentration, densité, indice de réfraction, ...) sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

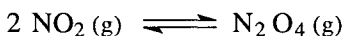
Exemple 6.3

Déterminons le nombre de phases présentes dans les systèmes suivants :

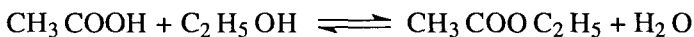
- a. solution (non saturée) de NaCl
 - b. solution saturée de NaCl en présence de l'excès de NaCl solide
 - c. mélange eau + éthanol
 - d. mélange eau + huile
 - e. nuage
- a. 1 phase liquide unique puisque NaCl est entièrement dissous dans l'eau
 - b. 2 phases : 1 phase liquide (eau + NaCl dissous) + 1 phase solide (NaCl précipité)
 - c. 1 phase liquide unique puisque l'eau et l'alcool sont totalement miscibles
 - d. 2 phases liquides puisque l'eau et l'huile ne sont pas miscibles
 - e. 2 phases : 1 phase gazeuse (vapeur d'eau) + 1 phase liquide (vapeur d'eau condensée)

◆ *Equilibre homogène*

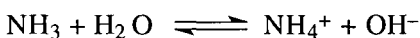
C'est un équilibre pour lequel toutes les espèces chimiques réagissantes sont présentes dans une seule phase.



équilibre homogène en phase gazeuse



équilibre homogène en phase liquide



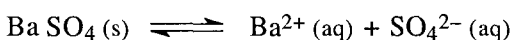
équilibre homogène en phase aqueuse
[c'est en outre un équilibre ionique]

◆ *Equilibre hétérogène*

C'est un équilibre pour lequel les espèces chimiques participant à la réaction d'équilibre sont réparties dans plusieurs phases. Considérons par exemple la dissociation thermique du carbamate d'ammonium et la dissociation ionique du sulfate de baryum :



équilibre hétérogène



équilibre hétérogène ionique

♦ *Equilibre physique*

On peut considérer le changement d'état d'un corps pur à une température T et sous une pression P comme un équilibre physique :



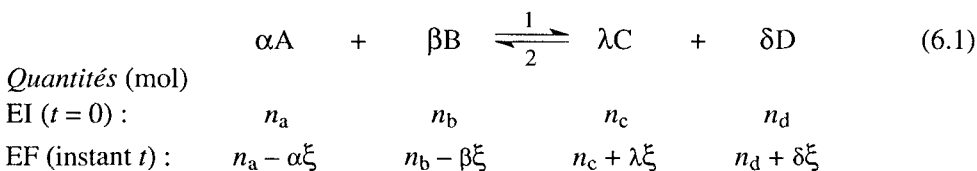
On parle d'équilibre physique par opposition aux équilibres chimiques précédents qui mettaient en jeu des transformations chimiques des espèces réagissantes.

6.2 $\Delta_r G$ - FORCE MOTRICE DE LA RÉACTION CHIMIQUE

6.2.1 $\Delta_r G_T$ - FORCE MOTRICE DE LA RÉACTION CHIMIQUE CONDITION D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

6.2.1.1 Force motrice d'un équilibre chimique

Soit la réaction suivante à T et P constantes :



La *condition d'évolution spontanée* de ce système (évolution dans le sens 1 de consommation des deux réactifs A et B initialement introduits) s'écrit :

$$dG < 0 \Leftrightarrow \Delta_r G_T d\xi < 0 \Leftrightarrow \Delta_r G_T < 0 \text{ car } d\xi > 0$$

($d\xi > 0$ car ξ augmente lorsque la réaction a lieu dans le sens 1).

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_T$ est une grandeur instantanée ou locale qui représente la différence d'enthalpie libre entre les réactifs et les produits au point d'avancement ξ . Elle peut s'écrire comme une combinaison linéaire de potentiels chimiques :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T &= \left(\partial G / \partial \xi \right)_{T,P} = \sum_j \nu_j G_j (\text{produits}) - \sum_i \nu_i G_i (\text{réactifs}) \\ &= \sum_j \nu_j \mu_j (\text{produits}) - \sum_i \nu_i \mu_i (\text{réactifs}) = \lambda \mu_C + \delta \mu_D - (\alpha \mu_A + \beta \mu_B) \end{aligned} \quad (6.2)$$

La réaction sera donc spontanée dans le sens direct si la somme des potentiels chimiques des produits est inférieure à celle des réactifs, c'est-à-dire si l'énergie des produits, mesurée par leur enthalpie libre, est inférieure à celles des réactifs.

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ apparaît alors comme une force motrice de la réaction. Tant qu'elle est négative la réaction évolue dans le sens direct.

6.2.1.2 Condition d'équilibre thermodynamique

A l'état initial (temps $t = 0$) : $\Delta_r G_T = 0 - (\alpha G_A + \beta G_B) < 0$. L'existence d'une force motrice fait démarrer la réaction dans le sens 1. L'avancement ξ de la réaction augmentant, l'enthalpie libre des réactifs (A + B) diminue puisque leurs activités diminuent. Parallèlement, l'enthalpie libre des produits (C + D), nulle au départ, augmente. Par conséquent, la valeur absolue de la force motrice diminue.

Lorsque $\Delta_r G_T = 0 \Rightarrow \sum_j \nu_j \mu_j(\text{produits}) = \sum_i \nu_i \mu_i(\text{réactifs})$

l'enthalpie libre des réactifs et des produits est identique, ce qui revient à dire que la force motrice de la réaction est nulle. Le système a atteint l'état d'énergie libre minimale. Il est à l'équilibre thermodynamique, sa composition chimique ne varie plus au cours du temps.

6.2.2 REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES VARIATIONS DE G

On peut représenter graphiquement l'évolution du système précédent de l'état initial jusqu'à l'état d'équilibre thermodynamique en suivant les variations de la fonction enthalpie libre $G = H - TS$ du système en fonction de l'avancement ξ .

Pour un système idéalisé, l'enthalpie H est une fonction linéaire de ξ et le terme TS , produit de la température T par l'entropie S , est une fonction en cloche qui passe par un maximum représentant l'état de *désordre maximal* du système. On obtient la variation suivante de G en fonction de l'avancement ξ de réaction :

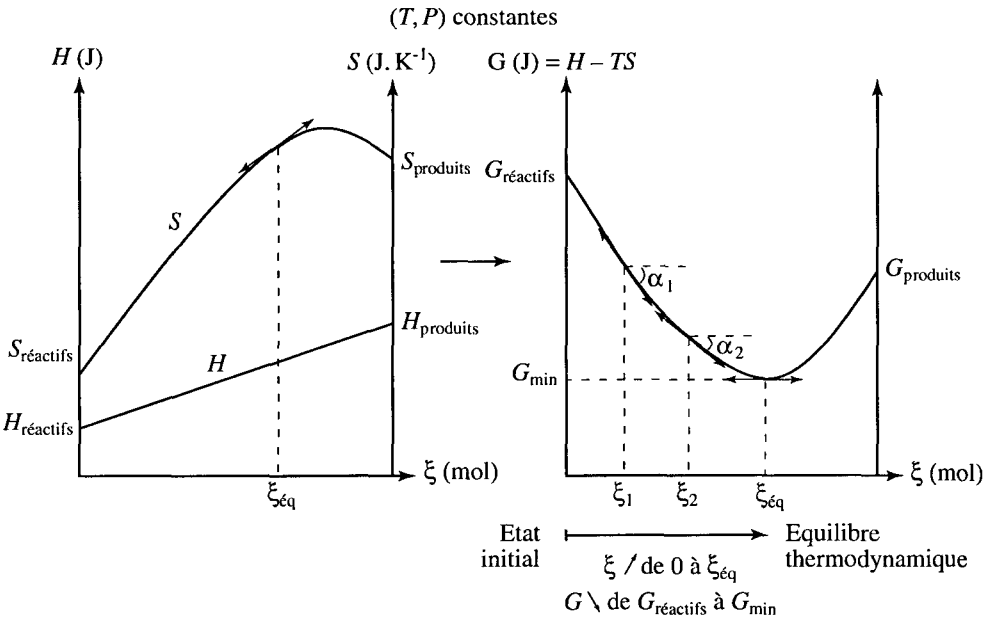


FIGURE 6.1 - VARIATION DE L'ENTHALPIE LIBRE G AVEC L'AVANCEMENT ξ AU COURS D'UNE RÉACTION

En tout point d'avancement ξ , l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est égale à la pente de la tangente à la courbe $G = f(\xi)$:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \frac{dG}{d\xi} \equiv \tan \alpha_i \quad (6.3)$$

$0 < \xi < \xi_{\text{équilibre}}$

Graphiquement nous voyons que $\Delta_r G$ augmente en valeur relative (diminue en valeur absolue) tout en restant négative : $\Delta_r G_1(T, P, \xi_1) < \Delta_r G_2(T, P, \xi_2) < 0$.

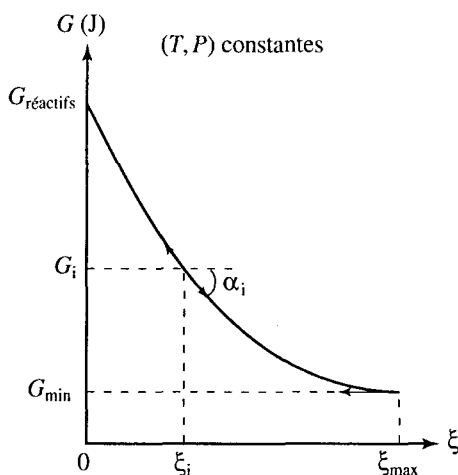
La réaction évolue dans le sens 1 : ξ augmente

$\xi = \xi_{\text{équilibre}}$

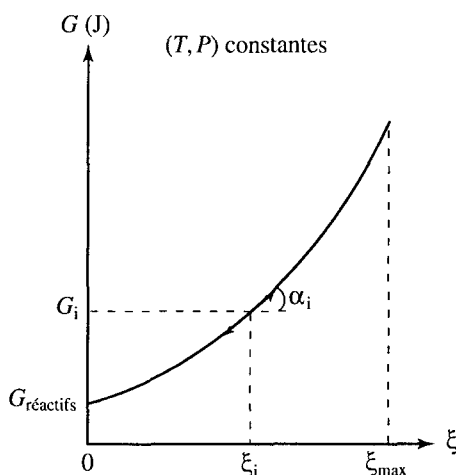
$\Delta_r G$ s'annule puisque la tangente à la courbe devient horizontale. La force motrice de la réaction est par conséquent nulle et l'enthalpie libre du système est minimale :

L'équilibre thermodynamique est atteint

Il existe d'autres formes possibles du graphe $G = f(\xi)$:



En tout point d'avancement ξ_i : $\Delta_r G_i = \tan \alpha_i < 0$
La réaction est totale de $\xi = 0$ à $\xi = \xi_{\text{max}}$.

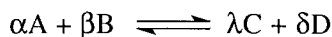


En tout point d'avancement ξ_i : $\Delta_r G_i = \tan \alpha_i > 0$
L'état initial, constitué des seuls réactifs, est le plus stable ; la réaction n'a pas lieu.

6.3 CONSTANCE D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE K_T

6.3.1 LOI DES ÉQUILIBRES

Nous savons que pour un système chimique en équilibre :



l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est donnée par la relation (voir chap. 5, § 5.7) :

$$\Delta_r G_T = \sum_i \nu_i \mu_i(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + RT \ln \left[\frac{(a_C)^\lambda (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta} \right] = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right]$$

ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce i , $\prod_i$ est le produit mixte,

$\Delta_r G_T^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$ est l'enthalpie libre standard de réaction.

Le terme qui contient les activités est appelé **quotient des activités** et noté Q .

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q \quad (6.4)$$

Cette relation générale donne la valeur de $\Delta_r G$ dans des conditions quelconques, en d'autres termes à tout instant t ou pour toute valeur ξ du degré d'avancement de la réaction.

Tant que la valeur de $\Delta_r G$ est différente de zéro, réactifs et produits ne sont pas au même niveau d'énergie. La force motrice ainsi créée tend à égaliser l'enthalpie libre des réactifs et des produits, c'est-à-dire à minimiser l'enthalpie libre globale du système.

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque $\Delta_r G = 0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T &= \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q_{\text{éq}} = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G_T^0 = -RT \ln Q_{\text{éq}} \\ Q_{\text{éq}} &= \exp \left(-\Delta_r G_T^0 / RT \right) \end{aligned} \quad (6.5)$$

Cette valeur particulière de Q correspondant à l'état d'équilibre du système est appelée **constante d'équilibre thermodynamique** et notée K_T .

$$Q_{\text{éq}} = K_T = e^{-\Delta_r G_T^0 / RT} = \left[\frac{(a_C)^\lambda (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta} \right]_{\text{éq}} = \prod_i (a_i)^{\nu_i}_{\text{éq}} \quad (6.6)$$

Cette relation constitue la loi des équilibres ou loi de Guldberg et Waage. Elle ne s'applique qu'à un système fermé en équilibre.

A chaque système chimique en équilibre est associée une valeur unique de constante d'équilibre K_T et ce quel que soit l'état initial du système. Cette **constante thermodynamique** ne varie qu'avec la température. Lorsque les activités des constituants satisfont la valeur de K_T , le système est en équilibre thermodynamique et vice-versa.

Remarques

- ◆ A chaque valeur de K_T correspond une infinité de combinaisons possibles des valeurs des activités des constituants du système chimique en équilibre thermodynamique.
- ◆ K_T étant exprimée uniquement en fonction des activités, grandeurs sans dimension, c'est donc également une grandeur sans dimension.

- ◆ Dans certains ouvrages, K_T est appelée *constante d'équilibre standard* et notée K_T^0 , pour bien spécifier qu'elle est définie par rapport à des potentiels chimiques standard.

Exemple 6.4

Exprimer la constante d'équilibre thermodynamique des réactions suivantes :

- $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
- $\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

- a. Il s'agit d'un équilibre homogène en phase gazeuse. On a :

$$K_T = \frac{a_{\text{O}_2} (a_{\text{NO}})^2}{a_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(P_{\text{O}_2} / P^0) (P_{\text{NO}} / P^0)^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4} / P^0)}$$

- b. La réaction de dissociation thermique du carbonate de calcium est un équilibre hétérogène :

$$K_T = \frac{(a_{\text{CO}_2}) (a_{\text{CaO}})}{a_{\text{CaCO}_3}}$$

CaO et CaCO_3 étant des solides purs, leur activité est égale à 1. CO_2 étant un gaz, son activité est égale à la valeur de sa pression partielle exprimée en bar puisque la pression de référence P^0 vaut 1 bar :

$$K_T = P_{\text{CO}_2}$$

- c. Il s'agit de la dissolution d'un électrolyte faible dans un solvant (équilibre hétérogène). La phase solide étant pure, son activité vaut 1. Les activités des deux ions sont égales à leurs concentrations car on se trouve en présence d'une solution diluée. Ainsi il vient :

$$K_T = \frac{(a_{\text{SO}_4^{2-}}) (a_{\text{Ba}^{2+}})}{a_{\text{BaSO}_4}} = \frac{([\text{SO}_4^{2-}] / C^0) ([\text{Ba}^{2+}] / C^0)}{1} = [\text{SO}_4^{2-}] [\text{Ba}^{2+}] = K_S$$

K_S est appelé produit de solubilité du solide à la température considérée. Il caractérise l'aptitude du solide à libérer ses ions en solution aqueuse.

- d. Il s'agit de la dissolution d'un gaz dans un liquide suivie d'un équilibre de dissociation en solution. La constante d'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$K_T = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) (a_{\text{HCO}_3^-})}{(a_{\text{CO}_2}) (a_{\text{H}_2\text{O}})}$$

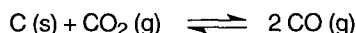
L'eau (solvant) est considérée comme un liquide pur et son activité sera prise égale à 1. L'activité des constituants en phase liquide est égale à leur concentration (solution diluée) et celle de CO_2 à sa pression partielle exprimée en bar.

On obtient alors :

$$K_T = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{aq}}}{P_{\text{CO}_2}}$$

Exercice d'application 6.1

Le carbone, le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO₂ participent à la réaction suivante :



On part d'une mole de CO₂ (g) en présence d'excès de C(s).

- Déterminer la composition du mélange gazeux lorsque la pression totale dans le système chimique atteint 1,6 bar (l'équilibre thermodynamique est alors atteint).
- Pour quelle pression totale les deux gaz occupent-ils le même volume à l'équilibre ?

- Soit x l'avancement de la réaction :

	C (s)	+ CO ₂ (g)	$\rightleftharpoons$	2 CO (g)	n_{tot} (mol)
Quantités (mol)					
EI :	n	1		0	1
EF :	$n-x$	$1-x$		$2x$	$1+x$
$(x_i)_{\text{eq}}$		$\frac{1-x}{1+x}$		$\frac{2x}{1+x}$	

$$K_T = \frac{(a_{\text{CO}})^2}{(a_{\text{C}})(a_{\text{CO}_2})} = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(x_{\text{CO}} P)^2}{x_{\text{CO}_2} P} = \frac{[(2x/(1+x)) 1,6]^2}{[(1-x)/(1+x)] 1,6} = \frac{6,4 x^2}{1-x^2} = 10$$

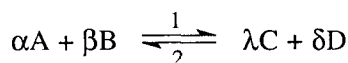
Soit $x = 0,78$ mol. D'où la composition du mélange gazeux pour $P = 1,6$ bar :

$$n_{\text{CO}} = 2x = 1,56 \text{ mol (87,6 \%)} \text{ et } n_{\text{CO}_2} = 1-x = 0,22 \text{ mol (12,4 \%)}$$

$$\text{b. } K_T = 10 = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(0,5 P)^2}{0,5 P} \Rightarrow P = 20 \text{ bars.}$$

6.3.2 QUELQUES EXPRESSIONS DE LA CONSTANCE D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

On considérera pour la suite l'équilibre chimique :



6.3.2.1 Constante d'équilibre relative aux pressions partielles

Pour un mélange parfait de gaz parfaits, on a :

$$K_T = \prod_i (a_i)_{\text{eq}}^{v_i} = \frac{\left(\frac{P_C}{P^0}\right)^\lambda \left(\frac{P_D}{P^0}\right)^\delta}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^\alpha \left(\frac{P_B}{P^0}\right)^\beta} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0}\right)_{\text{eq}}^{v_i} = \left[\prod_i (P_i)_{\text{eq}}^{v_i} \right] \frac{1}{(P^0)^{\Delta v}} = \frac{K_{P,T}}{(P^0)^{\Delta v}}$$

avec $\Delta v = (\lambda + \delta) - (\alpha + \beta)$

soit :

$$K_{P,T} = K_T (P^0)^{\Delta v} \quad (6.7)$$

$K_{P,T}$ est la constante d'équilibre relative aux pressions partielles. Elle est indépendante de la pression totale P et ne varie qu'avec la température T . C'est une grandeur dimensionnée. Sa valeur numérique est identique à celle de K_T lorsque les pressions sont exprimées en bar.

- si P est exprimée en bar : $P^0 = 1$ bar et $K_{P,T}$ s'exprime en $(\text{bar})^{\Delta v}$.
- si P est exprimée en atm : $P^0 = 1,01325$ atm et $K_{P,T}$ s'exprime en $(\text{atm})^{\Delta v}$.

6.3.2.2 Constante d'équilibre relative aux concentrations

Dans le cas d'une réaction ayant lieu dans une solution idéale :

$$K_T = \prod_i (a_i)_{\text{eq}}^{v_i} = \frac{\left(\frac{C_C}{C^0}\right)^\lambda \left(\frac{C_D}{C^0}\right)^\delta}{\left(\frac{C_A}{C^0}\right)^\alpha \left(\frac{C_B}{C^0}\right)^\beta} = \prod_i \left(\frac{C_i}{C^0}\right)_{\text{eq}}^{v_i}$$

soit : $K_{C,T} = K_T (C^0)^{\Delta v}$ (6.8)

$K_{C,T}$ est la constante d'équilibre relative aux concentrations. Elle est indépendante de la pression totale P et ne varie qu'avec la température T . C'est une grandeur dimensionnée qui s'exprime en $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{\Delta v}$.

$C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ lorsque les concentrations sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

6.3.2.3 Relation entre $K_{P,T}$ et $K_{C,T}$

Pour un système gazeux et uniquement pour un système gazeux, on peut relier $K_{P,T}$ et $K_{C,T}$. En supposant que les gaz forment un mélange parfait de gaz parfaits, les pressions partielles peuvent être reliées aux concentrations :

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT \quad C_i = [i] : \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{P,T} = \frac{[C]^\lambda [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} (RT)^{[(\lambda+\delta)-(\alpha+\beta)]} = K_{C,T} (RT)^{[(\lambda+\delta)-(\alpha+\beta)]}$$

$$K_{P,T} = K_{C,T} (RT)^{\Delta v} \quad (6.9)$$

Exercice d'application 6.2

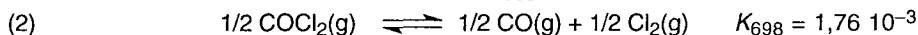
Soit la réaction en phase gaz conduite à 698 K :



Calculer K_{698} puis $K_{P,698}$ et enfin $K_{C,698}$ avec des pressions exprimées :

a. en bar, b. en atm.

On donne : $R = 0,08205 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et K_{698} pour la réaction suivante :



Comme : $\Delta_r G^0$ [réaction (1)] = 2 $\Delta_r G^0$ [réaction (2)]

$$\ln K_{698} [\text{réaction (1)}] = 2 \ln K_{698} [\text{réaction (2)}]$$

soit : $K_{698} = (K_{698} [\text{réaction (2)}])^2 = 3,1 \cdot 10^{-6}$ (sans unité)

D'après la relation (6.7) : $K_{P,698} = K_{698} (P^0)^{\Delta v_{\text{gaz}}} = K_{698} P^0$ car $\Delta v_{\text{gaz}} = 1 + 1 - 1 = 1$

avec des pressions exprimées en bar : $P^0 = 1$ bar et $K_{P,698} = 3,1 \cdot 10^{-6}$ bar,

avec des pressions exprimées en atm : $P^0 = 1,01325$ atm et $K_{P,698} = 3,14 \cdot 10^{-6}$ atm

D'après la relation (6.9) : $K_{C,698} = K_{P,698} (RT)^{-\Delta v_{\text{gaz}}} = K_{P,698} / RT$

La dimension de RT est $[\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K}]$ soit $[\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}]$. En prenant $K_{P,698}$ exprimée en atm, la dimension de $K_{P,698} / RT$ est $[\text{atm} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{mol}]$ soit $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$.

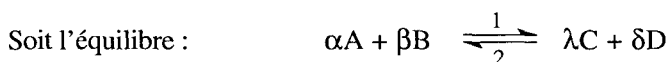
donc : $K_{C,698} = K_{P,698} / RT = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Remarque

Lorsque $\Delta v = 0$, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de variation du nombre de moles de la phase gazeuse au cours de la réaction, on a :

$$K_T = K_{P,T} = K_{C,T}$$

6.3.3 PRÉVISION DU SENS D'ÉVOLUTION D'UN ÉQUILIBRE CHIMIQUE



Pour déterminer le sens d'évolution de cette réaction équilibrée, il suffit de comparer les valeurs respectives de Q et de K_T . A tout instant :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q$$

Comme $\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_T$, il vient :

$$\Delta_r G_T = RT \ln (Q / K_T) \quad (6.10)$$

Le signe de $\Delta_r G_T$ dépend donc de la valeur du rapport (Q / K_T) .

♦ si $Q < K_T \Rightarrow \Delta_r G_T < 0$: le système chimique évolue dans le sens 1

($d\xi > 0$ de façon à avoir $dG = \Delta_r G_T d\xi < 0$)

Il y a consommation des réactifs ou encore augmentation de la quantité des produits, ce qui aboutit à une augmentation de la valeur de Q . L'évolution s'arrête lorsque $Q = K_T$.

♦ si $Q = K_T \Rightarrow \Delta_r G_T = 0$

Le système est à l'équilibre thermodynamique : il n'évolue plus.

a. A l'instant initial :

$$Q_P = \frac{(P_{\text{NH}_3})(P_{\text{HCl}})}{1} = 0$$

Et donc :

$$Q_P < K_P = 2 \cdot 10^{-2} \text{ bar}^2$$

La réaction a lieu spontanément dans le sens 1 : une partie de NH_4Cl se décompose pour former NH_3 et HCl . La réaction s'arrête une fois l'équilibre atteint.

b. A l'équilibre :

$$K_P = (P_{\text{NH}_3})(P_{\text{HCl}}) = (P_{\text{NH}_3})^2$$

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = \sqrt{K_P} = 0,14 \text{ bar}$$

c. A l'équilibre : $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(\text{disparu}) = n_{\text{NH}_3}(\text{formé})$. En considérant NH_3 comme un gaz parfait, il vient :

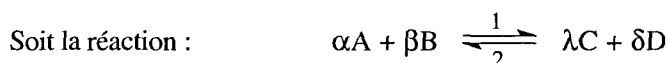
$$n_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{NH}_3} V}{R T} = \frac{(0,14 \cdot 10^5)(800 \cdot 10^{-6})}{(8,31)(553)} = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_{\text{NH}_4\text{Cl}}(\text{décomposé})$$

Soit :

$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}}(\text{décomposé}) = 2,44 \cdot 10^{-3}(53,5) = 0,131 \text{ g}$$

d. $Q_P = (0,4)(0,6) = 0,24 \text{ bar}^2 > K_P$: la réaction a lieu spontanément dans le sens indirect, sens de formation de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$.

6.3.4 NOTION DE TEMPÉRATURE D'INVERSION



La *température d'inversion* de cette réaction, notée T_i , est, par définition, la température pour laquelle la réaction est à l'équilibre thermodynamique dans les conditions standard.

T_i est donc définie par :

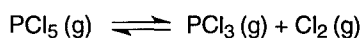
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 = 0$$

Si l'on connaît les valeurs de $\Delta_r H^0$ et de $\Delta_r S^0$ à une température T_1 , on peut alors calculer T_i en supposant que ces deux grandeurs varient peu dans l'intervalle $[T_1 ; T_i]$, approximation qui sera d'autant meilleure que l'intervalle considéré sera petit :

$$\Delta_r H_{T_1}^0 - T_i \Delta_r S_{T_1}^0 = 0 \quad \text{soit} \quad T_i = \frac{\Delta_r H_{T_1}^0}{\Delta_r S_{T_1}^0} \quad (6.11)$$

Exemple 6.5

Déterminer la température d'inversion pour l'équilibre suivant :



A 298 K : $\Delta_r H^0 = 87,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = 170,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

En supposant que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ restent constants sur l'intervalle de température $[298 \text{ K} ; T_i]$, on écrit :

$$\Delta_r G^0 = 0 = \Delta_r H^0 - T_i \Delta_r S^0 \quad \text{soit} \quad T_i = 516,5 \text{ K}$$

Pour $T > T_i$, $\Delta_r G^0 < 0$ et la réaction est spontanée dans le sens direct, dans les conditions standard. Réciproquement pour $T < T_i$, $\Delta_r G^0 > 0$ et la réaction est spontanée dans le sens indirect, dans les conditions standard.

6.4 DÉPLACEMENT DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

6.4.1 VARIANCE, THÉORÈME DE GIBBS

6.4.1.1 Variance d'un système en équilibre

Un équilibre chimique dépend de différentes variables intensives, encore appelées variables d'état ou facteurs d'équilibre : la température, la pression totale et la *composition chimique*, c'est-à-dire les concentrations ou les pressions partielles des constituants suivant qu'il s'agisse de phases liquides ou gazeuses.

Le nombre de ces variables que l'on peut fixer pour atteindre un état d'équilibre thermodynamique est appelé variance v du système.

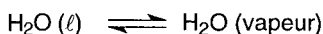
On parle aussi du *nombre de variables indépendantes*, autrement dit du nombre de facteurs d'équilibre que l'on peut modifier indépendamment sans qu'il y ait rupture de l'équilibre chimique. Ces deux définitions sont strictement équivalentes.

Remarque

Il y a rupture d'équilibre lorsque la modification d'un paramètre d'équilibre entraîne un changement de la nature du système, c'est-à-dire provoque un changement du nombre et de la nature des constituants et des phases du système.

Exemple 6.6

Soit l'équilibre de changement d'état entre l'eau liquide et l'eau vapeur :



Les facteurs d'équilibre de cette réaction sont la température T et la pression de vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Ils sont reliés par la loi de Guldberg et Waage :

$$K_{P(T)} = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Ainsi un seul paramètre intensif peut être fixé. Par exemple pour une température de 373 K, l'eau doit être sous une pression de 1,013 bar pour que l'équilibre soit réalisé.

$\Rightarrow$ la variance du système est donc 1

Si l'on modifie à la fois pression et température ou si l'on impose des conditions particulières à ces deux facteurs, une des deux phases disparaît : l'équilibre est rompu.

6.4.1.2 Théorème de Gibbs

La formule ou théorème de Gibbs permet de calculer la variance d'un système chimique (modélisé) comprenant plusieurs espèces en équilibre dans différentes phases :

$$\nu = C + 2 - \Phi \quad (6.12)$$

Le nombre 2 représente les deux variables physiques température et pression. Φ est le nombre de phases (chaque constituant solide forme une phase indépendante) et C désigne le nombre de *constituants indépendants*. Il est égal au nombre total d'espèces chimiques N diminué du nombre r d'équations chimiques indépendantes les reliant :

$$C = N - r \quad (6.13)$$

On peut alors classer les systèmes chimiques par rapport à leur variance :

$\nu = 0$: système invariant	$\nu = 1$: système monovariant ou univariant
$\nu = 2$: système bivariant	$\nu = 3$: système trivariant

Une autre classification se réfère au nombre de *constituants indépendants* :

$C = 1$: système unaire ou du premier ordre
$C = 2$: système binaire ou du deuxième ordre
$C = 3$: système ternaire ou du troisième ordre

6.4.1.3 Justification de la formule de Gibbs

La variance est par définition le nombre de paramètres intensifs *indépendants* à l'équilibre, c'est-à-dire le nombre total A de paramètres intensifs diminué du nombre B de relations existant entre eux :

$$\nu = A - B$$

Faisons le décompte du nombre B de relations :

- Dans chaque phase, la somme des fractions molaires vaut 1 ce qui fait Φ relations associées aux Φ phases présentes.
- La condition d'équilibre physique dans chaque phase conduit à l'égalité du potentiel chimique de chaque constituant i dans toutes les phases :
Pour chaque constituant i : $\mu_{i(1)} = \mu_{i(2)} = \dots = \mu_{i(\Phi)}$, ce qui fait $\Phi - 1$ relations pour les N constituants, soit $N(\Phi - 1)$ relations.
- L'existence de r équilibres chimiques indépendants conduit à r relations (les r constantes d'équilibre thermodynamique correspondantes).

Ainsi le nombre B de relations existant entre les paramètres intensifs à l'équilibre vaut :

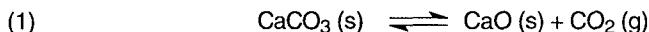
$$B = \Phi + N(\Phi - 1) + r = (N + 1)\Phi - (N - r)$$

Comme $A = 2 + N\Phi$, il vient finalement :

$$\nu = A - B = 2 + N\Phi - (N + 1)\Phi + (N - r) = N - r + 2 - \Phi = C + 2 - \Phi$$

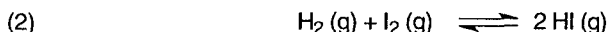
Exercice d'application 6.5

Déterminer la variance des systèmes suivants :



$$C = 3 - r = 3 - 1 = 2 \quad \Phi = 3 \text{ (2 phases solides, 1 phase gazeuse)} \quad n = 2$$

$$\Rightarrow v = 2 + 2 - 3 = 1 : \text{une seule variable parmi } T \text{ et } P \text{ peut être fixée}$$



$$C = 3 - r = 3 - 1 = 2 \quad \Phi = 1 \quad n = 2$$

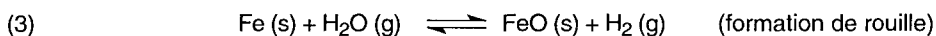
$$\Rightarrow v = 2 + 2 - 1 = 3 : \text{système trivariant}$$

Si l'on particularise le système en démarrant la réaction avec HI (g) pur, on a la relation supplémentaire suivante à l'équilibre :

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} \Rightarrow r = 1 + 1 = 2$$

$$C = 3 - r = 3 - 2 = 1 \quad \Phi = 1 \quad n = 2$$

La variance particularisée vaut $v_{\text{part.}} = 1 + 2 - 1 = 2$: le système est bivariant.



$$C = 4 - r = 4 - 1 = 3 \quad \Phi = 3 \text{ (2 phases solides, 1 phase gazeuse)} \quad n = 2$$

$$\Rightarrow v = 3 + 2 - 3 = 2 : \text{système bivariant}$$

6.4.2 ASPECT QUALITATIF DES DÉPLACEMENTS D'ÉQUILIBRES : LOI DE LE CHÂTELIER

6.4.2.1 Notion de déplacement d'un équilibre

Nous avons vu, avec la définition de la variance, que tout système chimique à l'équilibre thermodynamique dépend d'un certain nombre de variables d'état, encore appelées *facteurs d'équilibre*. Ces facteurs sont : la pression, la température et la composition chimique du système. La variation de l'un de ces facteurs entraîne le plus souvent une modification quantitative du système. Dans ce cas, le système, initialement en situation d'équilibre thermodynamique, évolue dans le sens de la réaction directe ou de la réaction inverse jusqu'à établissement d'un nouvel état d'équilibre thermodynamique, caractérisé par une nouvelle composition chimique. On dit que l'équilibre a été *déplacé*.



Un *déplacement d'équilibre* pour un système chimique traduit donc le passage d'un état d'équilibre thermodynamique vers un nouvel état d'équilibre thermodynamique suite à la modification d'un facteur d'équilibre. Ce déplacement a lieu sans modification de la nature même du système, c'est-à-dire sans qu'il y ait *rupture d'équilibre*.

6.4.2.2 Loi de Le Châtelier

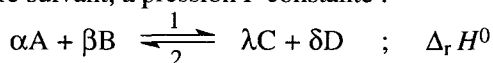
Le sens de déplacement d'un équilibre peut être prévu qualitativement par application de la loi de Le Châtelier :

La modification d'un des paramètres définissant l'état d'équilibre thermodynamique d'un système provoque une réaction spontanée du système dont les effets tendent à s'opposer, au moins partiellement, à ceux de la modification.

Cette loi, également connue sous le nom de **loi de modération**, traduit la tendance suivie par un système à ne pas s'éloigner d'un état d'équilibre thermodynamique en s'opposant à une perturbation externe de façon à minimiser ses effets.

6.4.3 DÉPLACEMENT D'UN ÉQUILIBRE PAR VARIATION DE T

On étudiera l'équilibre suivant, à pression P constante :



6.4.3.1 Loi qualitative de Van't Hoff

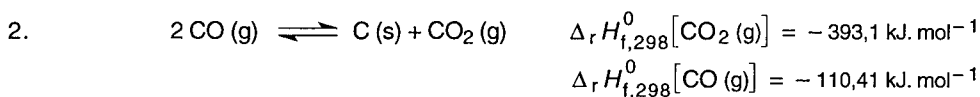
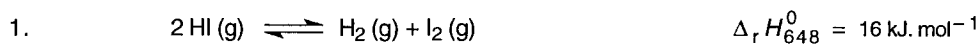
D'après la loi de modération, une élévation de température (dT ou $\Delta T > 0$) provoque une évolution spontanée du système dans le sens de consommation de cet apport d'énergie sous forme de chaleur, c'est-à-dire dans le sens de la réaction endothermique, $\Delta_r H^0 > 0$.

Réciproquement, une diminution de T provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens d'un dégagement d'énergie sous forme de chaleur, c'est-à-dire dans le sens de la réaction exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$).

Dans le cas d'un équilibre athermique ($\Delta_r H^0 = 0$), la température n'est pas un facteur d'équilibre. Une variation de T laisse l'équilibre thermodynamique inchangé.

Exemple 6.7

Prévoir le sens de déplacement des équilibres suivants lorsque la température T varie :



1. $\Delta_r H^0 = 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$: équilibre endothermique dans le sens 1. L'équilibre sera donc déplacé dans le sens 1 si T augmente et dans le sens 2 si T diminue.

2. D'après la loi de Hess qui relie l'enthalpie standard de réaction aux enthalpies standard de formation, il vient :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r H_f^0[\text{CO}_2 \text{ (g)}] - 2 \Delta_r H_f^0[\text{CO (g)}] = -172,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

L'équilibre sera donc déplacé dans le sens 2 (endothermique) si T augmente et dans le sens 1 (exothermique) si T diminue.

6.4.3.2 Loi quantitative de Van't Hoff

A l'équilibre thermodynamique, on a :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K_T = 0 \Leftrightarrow \ln K_T = -\Delta_r G_T^0 / RT$$

Par différenciation, on obtient :

$$\frac{d}{dT} \ln K_T = - \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} \right) = - \frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G_T^0}{T} \right) \quad (6.14)$$

Nous avons établi au chapitre précédent la relation de Gibbs-Helmholtz (voir chap. 5, équation 5.20) :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G_T^0}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H_T^0}{T^2} \quad (6.15)$$

D'où par combinaison de (6.14) et (6.15) :

$$\frac{d}{dT} (\ln K_T) = \frac{\Delta_r H_T^0}{R T^2} \quad \text{loi isobare de Van't Hoff} \quad (6.16)$$

Lorsque la réaction est **endothermique** dans le sens 1, on a $\Delta_r H^0 > 0$.

Par suite $(d/dT) \ln K_T > 0$: **K_T est donc une fonction croissante de T** . La réaction est déplacée dans le sens 1 quand T augmente, dans le sens 2 lorsque T diminue.

Lorsqu'au contraire la réaction est **exothermique** dans le sens 1, on a $\Delta_r H^0 < 0$. Par suite $(d/dT) \ln K_T < 0$: **K_T est donc une fonction décroissante de T** . La réaction est déplacée dans le sens 2 quand T augmente, dans le sens 1 lorsque T diminue.

On retrouve bien là les prédictions de la *loi de modération*. Une augmentation de T favorise un déplacement de l'équilibre dans le *sens endothermique* tandis qu'une diminution de T provoque un déplacement dans le *sens exothermique*.

6.4.3.3 Intégration de la relation isobare de Van't Hoff

L'intégration de la loi isobare de Van't Hoff entre deux températures T_1 et T_2 conduit à :

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d(\ln K_T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_T^0}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (6.17)$$

Si $\Delta_r H_T^0$ est constante dans l'intervalle $[T_1, T_2]$:

$$\begin{aligned} \ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} &= \frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right] \\ \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} &= \frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (6.18)$$

Connaissant deux valeurs particulières de K_T , la relation précédente permet de déterminer $\Delta_r H_T^0$.

Plus généralement, le graphe $\ln K_T = f(1/T)$ est une droite de pente $-\Delta_r H_T^0 / R$. Si l'on peut trouver expérimentalement les valeurs de K_T sur un intervalle $[T_1, T_2]$, on peut alors en déduire $\Delta_r H_T^0$ avec une excellente précision. Réciproquement, la connaissance de l'enthalpie standard de réaction et de K_T pour une température donnée permet de calculer K_T pour toute température.

Remarques

- ◆ Lorsque l'enthalpie standard de réaction varie avec la température, le graphe $\ln K_T = f(1/T)$ n'est plus linéaire. On peut alors aboutir à une expression analytique de $\ln K_T$ en utilisant la loi de Kirchhoff qui relie l'enthalpie standard de réaction aux capacités calorifiques des réactifs et des produits :

$$\frac{d}{dT} \Delta_r H_T^0 = \Delta_r C_P^0 = \sum_{\text{produits}} (\nu_i C_{P,i}^0) - \sum_{\text{réactifs}} (\nu_j C_{P,j}^0) = f(T)$$

- ◆ Pour une réaction se déroulant à **volume V constant**, la variation de K_T avec la température est donnée par la **loi isochore de Van't Hoff** :

$$\frac{d}{dT} (\ln K_T) = \frac{\Delta_r U_T^0}{R T^2}$$

Exercice d'application 6.6

On étudie l'équilibre de dissociation thermique de CaCO_3 dans un réacteur fermé de $0,1 \text{ m}^3$.



- En utilisant les valeurs du Tableau A7 (voir Annexe 5 à la fin du livre), déterminer la constante d'équilibre thermodynamique K_{298} de cette réaction.
- Dans quel sens sera déplacé l'équilibre si l'on augmente la température du réacteur ? Calculer K_{600} en considérant $\Delta_r H^0$ constant dans l'intervalle $[298 ; 600] \text{ K}$.
- Sachant que $\Delta_r H^0 = 176,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 600 K , calculer $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$ à cette température puis la variation (en %) de ces trois grandeurs de réaction lorsque T varie de 298 K à 600 K .
L'approximation faite en (b) était-elle justifiée ? Commenter les variations de $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$.
- A 298 K ainsi qu'à 600 K , la décomposition de CaCO_3 n'est pas spontanée. Pour quelle température le devient-elle ?
- On introduit 1 mole de CaCO_3 dans le réacteur à 1200 K . On considèrera $\Delta_r H^0$ indépendant de T . Déterminer la quantité de CaCO_3 à l'équilibre.

a. $\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_r H_{f(i,298)}^0 = 178,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_{i,298}^0 = 159 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = 131,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \gg 0$$

D'où : $K_{298} = \exp \left\{ -\Delta_r G_{298}^0 / (298 \cdot 8,31) \right\} = 1,0 \cdot 10^{-23} \ll 1$

b. D'après la loi isobare de Van't Hoff (relation (6.18)) :

$$\ln \left(\frac{K_{600}}{K_{298}} \right) = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{600} \right) \text{ soit } K_{600} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

c. $\Delta_r G_{600}^0 = -RT \ln K_{600} = 83,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

et $\Delta_r S_{600}^0 = (\Delta_r H_{600}^0 - \Delta_r G_{600}^0) / T = 154,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T(\text{K})$	$\Delta_r H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r G^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
298	178,5	159	131,1
600	176,0	154,7	83,2
Variation (%)	-1,4	-2,7	-36,5

$\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ peuvent être considérés constants. Par contre, la variation de $\Delta_r G^0$ est très importante.

d. On a : $K_T = \frac{(a_{\text{CaO}})(a_{\text{CO}_2})}{(a_{\text{CaCO}_3})} = P_{\text{CO}_2}$

D'où $P_{\text{CO}_2} = 1,0 \cdot 10^{-23}$ bar à 298 K et $P_{\text{CO}_2} = 5,7 \cdot 10^{-8}$ bar à 600 K, ce qui montre bien que la décomposition de CaCO_3 est négligeable sur cet intervalle de température.

En admettant que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ restent constants sur l'intervalle de température [600 K ; T_i], la température d'inversion T_i de cet équilibre est définie par (voir relation 6.11) :

$$T_i = \frac{\Delta_r H_{600}^0}{\Delta_r S_{600}^0} = 1138 \text{ K}$$

La décomposition (déplacement de la réaction dans le sens (1)) deviendra donc spontanée pour $T > 1138 \text{ K}$.

e. D'après la relation isobare de Van't Hoff (relation (6.18)) appliquée entre 600 K et 1200 K :

$$\ln \left(\frac{K_{1200}}{K_{600}} \right) = \frac{\Delta_r H_{600}^0}{8,31} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{1200} \right) \text{ d'où } K_{1200} = P_{\text{CO}_2} = 2,63 \text{ bars}$$

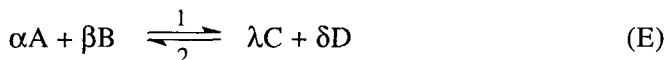
Par suite : $P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}(RT)}{V}$ et $n_{\text{CO}_2} = \frac{(2,63 \cdot 10^5)(0,035)}{(8,31) 1200} = 0,92 \text{ mol}$

La quantité de carbonate de calcium $n_{\text{éq}}$ restant à l'équilibre vaut donc :

$$n_{\text{éq}} = 1 - n_{\text{CO}_2} = 1 - 0,92 = 0,08 \text{ mol}$$

6.4.4 DÉPLACEMENT D'UN ÉQUILIBRE PAR VARIATION DE LA PRESSION

On étudiera l'équilibre suivant en phase gazeuse et à température T constante :



$$K_T = \prod_i (a_i)_{\text{eq}}^{v_i} = \left[\prod_i (P_i)_{\text{eq}}^{v_i} \right] \left(\frac{1}{P^0} \right)^{\Delta v}$$

Exprimons la pression partielle P_i en fonction de sa fraction molaire x_i : $P_i = x_i P$.

$$K_T = \frac{(x_C)_{\text{eq}}^{\lambda} (x_D)_{\text{eq}}^{\delta}}{(x_A)_{\text{eq}}^{\alpha} (x_B)_{\text{eq}}^{\beta}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta v} \quad (6.19)$$

Dans cette expression : $\Delta v = (\lambda + \delta) - (\alpha + \beta)$ et $P = \sum_i P_i = P_A + P_B + P_C + P_D$

Quelle que soit la combinaison des fractions molaires x_i , K_T reste constante puisque T ne change pas. A partir de cette constatation, nous pouvons prévoir comment réagira le système chimique à un changement de pression.

Si $\Delta v = 0$: la variation du nombre de moles gazeuses est nulle dans les deux sens 1 et 2. **La pression n'est pas un facteur d'équilibre**, elle est sans effet sur (E).

Si $\Delta v \neq 0$: l'équilibre (E) s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles à l'état gazeux dans un sens et d'une diminution dans l'autre. **La pression est un facteur d'équilibre.**

♦ Cas 1 : $\Delta v > 0$

Si P augmente, la valeur du second membre de l'équation (6.19) $\{(P/P^0)^{\Delta v}\}$ augmente. Comme K_T est constante, le terme contenant les fractions molaires diminue. Par conséquent, x_D et x_E diminuent, x_A et x_B augmentent : l'équilibre (E) est déplacé dans le sens 2.

Réciproquement, si P diminue, la valeur du second membre de l'équation (6.19) diminue. *Par compensation*, x_D et x_E augmentent, x_A et x_B diminuent : l'équilibre (E) est déplacé dans le sens 1.

♦ Cas 2 : $\Delta v < 0$

Un raisonnement analogue au précédent permet de montrer qu'une augmentation de la pression totale P déplace l'équilibre (E) dans le sens 1 et qu'une diminution entraîne au contraire un déplacement dans le sens 2.

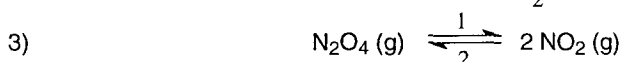
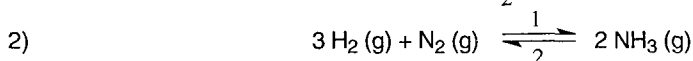
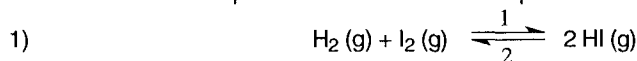
Conformément à la loi de modération, le système réagit à une augmentation de la pression totale P en évoluant dans le sens d'une diminution du nombre total de moles à l'état gazeux, et à une diminution de la pression totale P en évoluant dans le sens d'une augmentation du nombre total de moles à l'état gazeux.

Remarque

Pour les réactions ayant lieu en solution, les valeurs des fractions molaires étant très peu affectées par la pression, on considérera l'influence de P_{totale} comme négligeable.

Exemple 6.8

Etudions l'effet de la pression totale P sur les équilibres suivants :



1) $(\Delta v)_{\text{gazeux}} = 2 - 1 - 1 = 0$: l'équilibre est insensible aux variations de pression.

2) $(\Delta v)_{\text{gazeux}} = 2 - 3 - 1 = -2 < 0$:

- si P augmente $\Rightarrow$ déplacement d'équilibre dans le sens 1
- si P diminue $\Rightarrow$ déplacement d'équilibre dans le sens 2.

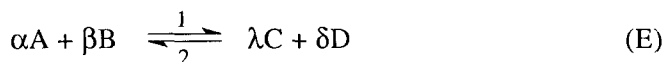
3) $(\Delta v)_{\text{gazeux}} = 2 - 1 = 1 > 0$:

- si P augmente $\Rightarrow$ déplacement d'équilibre dans le sens 2
- si P diminue $\Rightarrow$ déplacement d'équilibre dans le sens 1.

6.4.5 DÉPLACEMENT D'UN ÉQUILIBRE PAR MODIFICATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

6.4.5.1 Addition (ou extraction) d'un constituant à T et P constantes

On raisonnera sur l'équilibre suivant en phase gazeuse :



♦ Introduction ou extraction d'un constituant actif

(c'est-à-dire d'un constituant participant à l'équation bilan (E))

Le système réagira en général d'après la loi de Le Châtelier, dans le sens de consommation du constituant ajouté ou de formation du constituant extrait. On peut

mettre en évidence l'effet de la variation de la quantité d'un constituant en exprimant la constante d'équilibre K_T en fonction de la quantité de matière des divers constituants.

En posant : $x_{i,\text{eq}} = \frac{n_{i,\text{eq}}}{N_{\text{eq}}}$ dans l'équation (6.19), on obtient :

$$K_T = \left[\frac{(n_C)_{\text{eq}}^{\lambda} (n_D)_{\text{eq}}^{\delta}}{(n_A)_{\text{eq}}^{\alpha} (n_B)_{\text{eq}}^{\beta}} \right] \left(\frac{1}{N^{\Delta v}} \right) \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta v} = \prod_i (n_i)_{\text{eq}}^{v_i} (N^{-\Delta v}) \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta v} = \text{cte} \quad (6.20)$$

Lorsque $\Delta v = 0$

La relation (6.20) montre que l'équilibre est déplacé de façon à maintenir constant le rapport des nombres de moles (puisque $N^{-\Delta v} = 1$).

L'équilibre est donc déplacé dans le sens de consommation d'un constituant introduit ou dans le sens de formation d'un constituant extrait.

Lorsque $\Delta v > 0$

Par ajout de A ou B, les termes $\prod (n_i)_{\text{eq}}^{v_i}$ et $N^{-\Delta v}$ décroissent simultanément. Le système réagira dans le sens de la disparition du constituant ajouté (sens 1) de façon à maintenir K_T constante. Si au contraire on extrait n moles de A ou B, l'équilibre sera déplacé dans le sens de formation de A ou B (sens 2).

Par contre, si l'on introduit dans le système C ou D, $\prod (n_i)_{\text{eq}}^{v_i}$ croît tandis que $N^{-\Delta v}$ décroît. La prévision du sens de déplacement de l'équilibre devient plus difficile. Il convient alors de raisonner sur la relation générale $\Delta_r G = RT \ln [Q / K]$ de façon à déterminer le signe de $\Delta_r G$.

Le plus souvent, l'introduction de l'un des produits de la réaction augmente la valeur de Q . Par suite, $\Delta_r G > 0$ et l'équilibre est déplacé dans le sens de consommation du produit en excès (sens 2) jusqu'à $\Delta_r G = 0$.

Lorsque $\Delta v < 0$

Un raisonnement identique au précédent conduit à montrer que l'ajout de n moles de C ou D déplace l'équilibre dans le sens de leur consommation (sens 2).

Par contre si l'on introduit n moles de A ou B, il convient de chercher le signe de $\Delta_r G$ pour prédire le sens de déplacement de l'équilibre.

◆ Introduction d'un constituant gazeux inerte

L'introduction d'un constituant gazeux inerte augmente le nombre total de moles N du système.

Lorsque $\Delta v = 0$

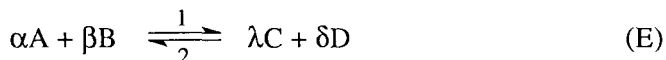
K_T reste inchangée puisque $N^{-\Delta v} = 1$: l'équilibre n'est pas déplacé.

Lorsque $\Delta v \neq 0$

L'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière gazeuse. Raisonnons en supposant par exemple $\Delta v > 0$. $N^{-\Delta v}$ diminue et donc $\prod_{n,\text{eq}}$ augmente : (E) est bien déplacé dans le sens 1, sens de l'accroissement de la quantité de matière gazeuse.

6.4.5.2 Addition (ou extraction) d'un constituant à T et V constants

On raisonnera sur l'équilibre suivant en solution aqueuse :



Cet équilibre est caractérisé par la constante thermodynamique K_T :

$$K_T = \frac{[C]_{\text{eq}}^\lambda [D]_{\text{eq}}^\delta}{[A]_{\text{eq}}^\alpha [B]_{\text{eq}}^\beta} (C_0)^{-\Delta v} = K_{C,T} (C_0)^{-\Delta v}$$

avec $[A]_{\text{eq}} = C_i = \frac{n_{i,\text{eq}}}{V}$, il vient :

$$K_T = \frac{(n_C)_{\text{eq}}^\lambda (n_D)_{\text{eq}}^\delta}{(n_A)_{\text{eq}}^\alpha (n_B)_{\text{eq}}^\beta} V^{-\Delta v} = K_{n(T,V)} V^{-\Delta v} = \text{constante}$$

Si l'on modifie la quantité de l'un des constituants actifs du système, l'équilibre sera déplacé de façon à maintenir le terme $K_{n(T,V)}$ constant, c'est-à-dire dans le sens de la disparition (respectivement de la formation) du constituant ajouté (respectivement éliminé).

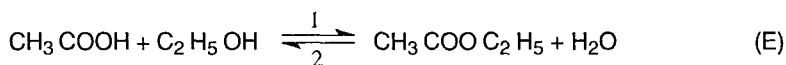
L'introduction d'un composé inerte sera sans effet sur l'équilibre puisque les concentrations des constituants actifs ne sont pas modifiées.

Remarque

À T et P constantes comme à T et V constants, l'addition d'une phase condensée pure à un système en équilibre ne provoque aucun déplacement. L'activité d'une phase condensée pure étant en effet prise égale à 1, la valeur de $\Delta_r G$ reste inchangée.

Exercice d'application 6.7

Soit la réaction d'estérification de l'acide acétique (acide éthanoïque) par l'alcool éthylique (éthanol) dans un solvant organique, CCl_4 :



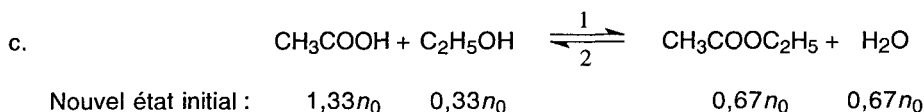
En partant de quantités identiques d'acide et d'alcool dans 1 L de solvant (n_0 moles), l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque 67% des produits initiaux ont réagi.

- Quelle est la composition du système à l'équilibre ?
- Quelle est la valeur de la constante d'équilibre K_C ?
- Que se passe-t-il si l'on ajoute n_0 moles d'acide au système ayant atteint l'équilibre thermodynamique ? Donner la nouvelle composition du système.
- Peut-on rendre complète la réaction d'estérification ?

a.	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
El (mol) :	n_0	n_0	0	0
Equilibre :	$n_0 - 0,67n_0$	$n_0 - 0,67n_0$	$0,67n_0$	$0,67n_0$
(mol)	$0,33n_0$	$0,33n_0$	$0,67n_0$	$0,67n_0$
Composition				
(%) :	16,5	16,5	33,5	33,5
Concentration				
(mol. L ⁻¹) * :	$0,33n_0$	$0,33n_0$	$0,67n_0$	$0,67n_0$

* Quel que soit i : $n_i = C_i$ car $V = 1$ L

$$b. \quad K_{C,T} = \frac{[\text{ester}]_{\text{eq}} [\text{eau}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}} [\text{alcool}]_{\text{eq}}} = \frac{(0,67 n_0)^2}{(0,33 n_0)^2} = 4,12$$

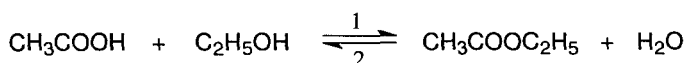


$$Q = \frac{[\text{ester}]_0 [\text{eau}]_0}{[\text{acide}]_0 [\text{alcool}]_0} = \frac{(0,67)^2}{(1,33)(0,33)} = 1,02 < K_{C,T}$$

$$\Delta_r G = RT \ln (Q / K_{C,T}) < 0$$

L'équilibre est déplacé dans le sens 1, conformément à la loi de modération, à T et V constants.

Posons qu'une fraction α de l'acide a réagi :



Nouvel état

d'équilibre : $1,33n_0 - \alpha n_0 \quad 0,33n_0 - \alpha n_0 \quad 0,67n_0 + \alpha n_0 \quad 0,67n_0 + \alpha n_0$
(mol ou mol.L⁻¹)

La température étant maintenue constante, $K_{C,T}$ ne change pas :

$$K_{C,T} = 4,12 = \frac{(0,67 + \alpha)^2}{(1,33 - \alpha)(0,33 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = 0,18$$

Ainsi : $n_{\text{acide}} = 1,15 n_0 \quad n_{\text{alcool}} = 0,15 n_0 \quad n_{\text{ester}} = 0,85 n_0 \quad n_{\text{eau}} = 0,85 n_0$

- d. Si l'on élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation, l'équilibre est déplacé dans le sens 1. La réaction devient complète si l'eau est éliminée en totalité.

Comme CCl_4 et H_2O ne sont pas miscibles, l'eau peut être éliminée par séparation des deux phases obtenues. L'addition d'un déshydratant joue le même rôle de façon encore plus efficace en évitant la perte du faible pourcentage d'ester dissous dans l'eau.

6.5 ÉTUDE DE QUELQUES RÉACTIONS D'INTÉRÊT INDUSTRIEL

6.5.1 INTRODUCTION

La thermodynamique, à côté de son apport à la compréhension des réactions chimiques, est un outil indispensable au développement et à la mise au point de synthèses industrielles d'intérêt économique. Avant d'investir des sommes considérables dans la construction d'usines de production, l'analyse thermodynamique de la réaction envisagée est cruciale car elle permet de tester la faisabilité du procédé (tableau 6.1). On détermine ainsi quelles sont les meilleures conditions de température et de pression, si la présence d'un gaz inerte est susceptible d'améliorer les rendements, etc.

Cependant il convient de se souvenir que la thermodynamique traite seulement de la chimie à l'équilibre et que certaines réactions ayant des enthalpies libres de réaction largement négatives sont extrêmement lentes en absence de catalyseur ou d'une géométrie appropriée du réacteur. Bien sûr, les réactions avec des enthalpies libres très positives seront rejetées sur la seule base des calculs, puisque dans ce cas aucun catalyseur ne pourra renverser la thermodynamique.

$\Delta_r G^0 < 0$	Réaction potentiellement intéressante.
$40 \text{ kJ. mol}^{-1} > \Delta_r G^0 > 0$	Réaction défavorable. Nécessite une étude plus approfondie.
$\Delta_r G^0 > 40 \text{ kJ. mol}^{-1}$	Réaction très défavorable. Utilisation potentielle uniquement dans des conditions exceptionnelles.

TABLEAU 6.1 UTILISATION DE LA VALEUR DE $\Delta_r G^0$ COMME CRITÈRE DE SÉLECTION D'UNE RÉACTION

Soit les réactions du monoxyde de carbone sur le dihydrogène gazeux :



A 600 K et 148 bars, la réaction (3) est très largement favorisée thermodynamiquement. Or une large proportion de méthanol (réaction (2)) est obtenue en utilisant un oxyde de zinc comme catalyseur.

Ces trois réactions démontrent que les mêmes réactifs peuvent fournir plusieurs produits compétitivement. Lorsqu'une réaction est choisie pour être étudiée du point de vue de la thermodynamique, on suppose (généralement implicitement) qu'aucune autre réaction ne vient perturber l'état d'équilibre thermodynamique. Le choix d'un

catalyseur sélectif permet également de faire l'hypothèse que les vitesses des réactions secondaires sont négligeables. Enfin on suppose que les concentrations des produits intermédiaires restent faibles devant celles des produits de la réaction étudiée.

Il existe une dernière limite aux prédictions de la thermodynamique : les problèmes pratiques posés par la mise en œuvre d'une réaction sont le plus souvent extrêmement complexes. Ainsi l'utilisation de réacteurs ouverts peut mettre le système *hors équilibre thermodynamique*, la température qui avait été prise constante dans les calculs peut en fait varier considérablement, le nombre de composants peut se révéler être bien supérieur à celui pris en compte lors de la modélisation du système, etc.

Le tableau 6.2 regroupe les niveaux de production des principaux produits organiques et inorganiques de l'industrie chimique en Amérique du Nord, en 1995.

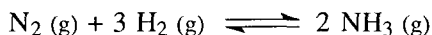
TABEAU 6.2 - PRODUCTION INDUSTRIELLE DE QUELQUES PRODUITS ORGANIQUES ET INORGANIQUES (en millions de tonnes, Amérique du Nord, 1995)

Rang	Produit	Tonnage	Croissance en % (1985-1995)
1	Acide sulfurique	43	1,8
2	Diazote	30,8	3,7
3	Dioxygène	24,2	5,1
4	Ethène	21,3	4,6
6	Ammoniac	16,1	0,3
7	Acide phosphorique	11,9	2,2
8	Soude	11,9	1,9
9	Propène	11,6	5,6
10	Dichlore	11,4	1,9
13	Dichlorure d'éthène	7,8	3,6
14	Acide nitrique	7,8	1,6
15	Nitrate d'ammonium	7,2	1,7
18	Chlorure de vinyle	6,8	4,7
19	Ethylbenzène	6,2	6,3
20	Styrène	5,2	4,1
21	Méthanol	5,1	8,5
22	Dioxyde de carbone	4,9	1,8
23	Xylène	4,2	5,8
27	Acide chlorhydrique	3,3	2,7
33	Acide éthanoïque	2,1	4,9
36	Butadiène	1,7	4,6
37	Noir de charbon	1,5	2,6
40	Acrylonitrile	1,45	3,2
41	Acétate de vinyle	1,3	3,2

6.5.2 SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

L'ammoniac, base faible de formule NH_3 , est une molécule essentielle dans le cycle biologique de l'azote. En effet, de nombreuses molécules biologiques, dont les protéines, contiennent de l'azote. Les rejets animaux libèrent de l'ammoniac par des processus bactériens. Une fois dans le sol, l'ammoniac est transformé en nitrates par des bactéries et ceux-ci sont utilisés par les plantes comme engrais ou comme nutriment. Ces plantes sont à leur tour mangées par les animaux et le cycle recommence.

L'ammoniac est aussi d'une importance cruciale dans l'agriculture moderne en tant qu'engrais (tableau 6.2). Les engrais azotés étaient déjà importants au dix-neuvième siècle et il était clair aux environs de 1900 que les dépôts naturels de nitrates dans le sol seraient insuffisants pour le développement d'une agriculture intensive, destinée à nourrir une population en croissance exponentielle. Les chimistes pensèrent alors à utiliser le diazote de l'air. Une réaction directe entre le diazote et le dihydrogène était considérée comme impossible, mais en 1905 le chimiste Allemand Fritz Haber (prix Nobel en 1918) montra que cette voie de synthèse était tout à fait envisageable.

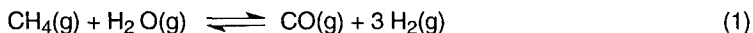


Dès 1913, des conditions de réaction optimales étaient trouvées (température modérément élevée, forte pression, catalyseur à base de fer) pour une production à l'échelle industrielle et les premières usines construites.

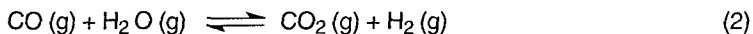
Le diazote provient de l'air atmosphérique et le dihydrogène est obtenu par réaction entre le méthane (gaz naturel) et la vapeur d'eau (réaction dite de reformage). Les gaz CO et CO_2 , formés avec H_2 , sont éliminés car ce sont des poisons du catalyseur. La synthèse est effectuée *en continu*. L'ammoniac, séparé des autres gaz du mélange réactionnel par condensation, est stocké à l'état liquide à basse température.

Exercice d'application 6.8

La première étape de synthèse de l'ammoniac est la préparation du dihydrogène par reformage du méthane selon la réaction :



Lorsque cette réaction est conduite avec un catalyseur approprié (à base de nickel) dans un réacteur tubulaire en acier (la température choisie est de l'ordre de 1070 K), la réaction secondaire entre le monoxyde de carbone et l'eau :



n'a pas lieu (l'équilibre est déplacé complètement dans le sens indirect).

Dans l'intervalle de température considéré, on montre que l'enthalpie libre standard de réaction de formation de H_2 s'écrit sous la forme :

$$\Delta_r G^0 = 206,6 \cdot 10^3 - 214,8 T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

Calculer la température d'inversion de cette réaction puis discuter l'influence de la température.

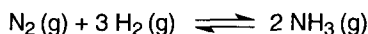
La température d'inversion est atteinte lorsque $\Delta_r G^0 = 0$ soit $T_i = 960 \text{ K}$.

$\Delta_r H^0 = 206,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: la réaction est endothermique, donc favorisée par une température élevée.

La température choisie est donc cohérente avec l'endothermicité de la réaction et satisfait la condition d'obtention d'un bon rendement ($T > T_i$).

Exercice d'application 6.9

L'ammoniac est obtenu par la réaction :



On peut montrer que le rendement est maximal en partant des proportions stœchiométriques en dihydrogène et diazote.

- Calculer la variance de ce système. Conclusion ?
- Calculer l'entropie standard de réaction et l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Commenter.
- Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température. On supposera que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction ne varient pas avec la température. Donner la température d'inversion de cet équilibre.
- Discuter alors l'influence de la température et de la pression sur cet équilibre. Dans l'industrie, la température au niveau des réacteurs est voisine de 700 K. Proposer une explication à cette contradiction apparente.

On utilisera les données thermodynamiques suivantes (298 K) :

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$S^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	191,6	130,6	192,6
$\Delta_r H_f^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			-46,2

- D'après le théorème de Gibbs :

$$\nu = C + 2 - \Phi = (3 - 1) + 2 - 1 = 3$$

Le système est donc trivariant. Trois variables ou paramètres intensifs peuvent être choisis indépendamment. La fraction molaire en ammoniac à l'équilibre dépend donc de P , T et x , fraction molaire en diazote.

- On a : $\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_i^0 = -198,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

Cette valeur négative de l'entropie de réaction est liée à la diminution du désordre moléculaire (diminution du nombre total de moles).

D'après la loi de Hess : $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_r H_{f(i,298)}^0 = -92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

La réaction de synthèse de l'ammoniac est donc exothermique. Elle est favorisée par le facteur enthalpique à 298 K.

$$c. \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -92,4 \cdot 10^3 + 198,2 T \text{ (J. mol}^{-1}\text{)}$$

La température d'inversion est atteinte lorsque $\Delta_r G^0 = 0$ soit $T_i = 466 \text{ K}$.

- d. La synthèse de NH_3 est exothermique donc elle est favorisée par une diminution de la température. Pour obtenir un bon rendement, on devra se placer à $T < T_i = 466 \text{ K}$.

$\Delta_r n_{\text{gazeux}} = 2 - 3 - 1 = -2 < 0$. Une augmentation de pression favorisera donc la réaction de synthèse.

Il serait économiquement plus avantageux de travailler sous pression atmosphérique et à des températures modérées. Malheureusement, dans ces conditions, la cinétique de la réaction est très lente et le rendement en ammoniac reste très faible.

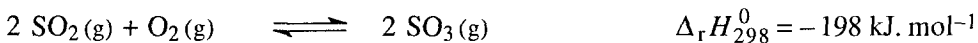
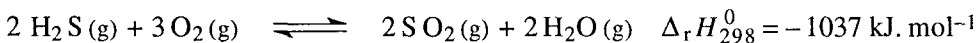
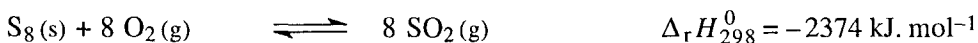
Les pressions utilisées sont en fait très élevées (200-300 bars) et le choix de la température résulte d'un compromis entre la cinétique (température élevée nécessaire) et la thermodynamique de façon à avoir un rendement convenable. Celle-ci est de l'ordre de 720 K dans les réacteurs industriels.

6.5.3 PRODUCTION INDUSTRIELLE D'ACIDES

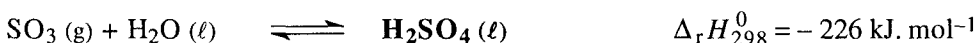
Parmi les composés organiques et inorganiques, l'acide sulfurique arrive en tête en terme de quantité synthétisée annuellement (tableau 6.2). Les acides phosphorique, nitrique, chlorhydrique et éthanoïque font également partie des produits *phare* de l'industrie chimique en terme de volume de production (tableau 6.2).

6.5.3.1 L'acide sulfurique

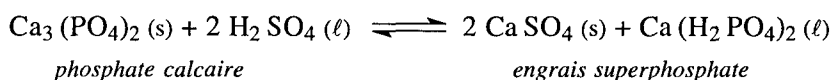
L'acide sulfurique H_2SO_4 (ou vitriol) est un acide fort que les *premiers* chimistes obtenaient par décomposition thermique du sulfate de fer(II) heptahydraté $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Outre l'attaque des métaux, cet acide a une forte affinité pour l'eau et la réaction qui s'ensuit est très exothermique ($\Delta_r H^0 \approx -880 \text{ kJ}$ par mole d'acide à 298 K). Au niveau industriel, H_2SO_4 est préparé par le procédé *contact* à partir du dioxyde de soufre, lui-même obtenu par oxydation du soufre ou du sulfure de dihydrogène :



La réaction du dioxyde de soufre sur le dioxygène est lente. Elle est catalysée par du platine ou un oxyde de vanadium (V) (catalyse de surface ou contact). Le trioxyde de soufre est alors dissous dans l'eau :

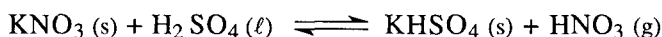


En pratique, le trioxyde de soufre est dissous dans de l'acide sulfurique concentré, ce qui fournit de l'acide sulfurique *fumant* qui est ensuite dilué avec de l'eau pour redonner de l'acide sulfurique concentré. Celui-ci est utilisé pour ses propriétés acides, notamment pour le décapage des couches superficielles d'oxyde présentes sur les surfaces métalliques. Mais il sert principalement à transformer les phosphates calcaires en phosphates solubles, qui sont ensuite séchés, pulvérisés et vendus comme engrais :

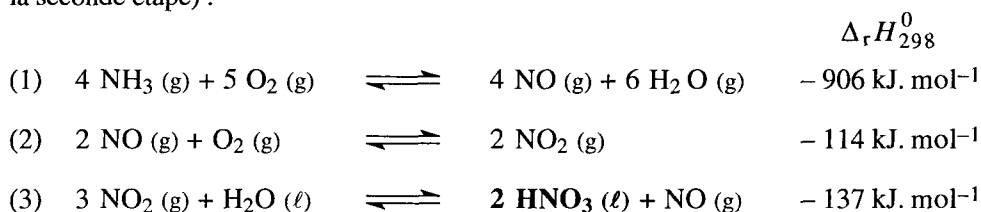


6.5.3.2 L'acide nitrique

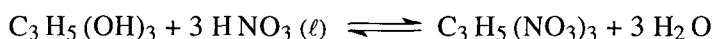
L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort qui était initialement préparé par chauffage d'un mélange de nitrate de potassium et d'acide sulfurique concentré. Comme la température d'ébullition de l'acide nitrique est inférieure à celle de l'acide sulfurique (respectivement 83°C et 290°C sous 1 atm), l'acide nitrique peut être séparé par distillation :



La méthode de préparation industrielle de cet acide a été découverte en 1902 par le chimiste allemand Wilhem Ostwald qui devait recevoir le prix Nobel pour son travail sur la catalyse en 1909. Le procédé consiste à brûler de l'ammoniac en présence de dioxygène et d'un catalyseur (platine-rhodium) pour produire du monoxyde d'azote NO . Celui-ci réagit sur le dioxygène et conduit au dioxyde d'azote NO_2 , qui, dissous dans l'eau, fournit de l'acide nitrique et du monoxyde d'azote (réutilisé au niveau de la seconde étape) :



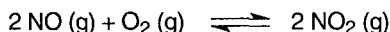
L'acide nitrique est le point de départ de la synthèse de certaines matières plastiques, comme le Nylon® ou le polyuréthane. Mais l'intérêt principal de cet acide est son utilisation dans la production de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . Le nitrate d'ammonium est utilisé comme engrais azoté ainsi que dans les usines de fabrication d'explosifs. Par exemple la nitroglycérine $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ est préparée par réaction du glycérol $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ sur l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique :



Exercice d'application 6.10

Dans la chaîne de production industrielle utilisant l'azote, l'acide nitrique est le dernier composé. Il est obtenu (suite de réactions (1) - (3) présentées plus haut) par oxydations successives de l'ammoniac, l'azote passant ainsi du degré d'oxydation -III au degré d'oxydation V.

- a. La seconde étape de la synthèse de HNO_3 consiste en l'oxydation de $\text{NO}(\text{g})$ en $\text{NO}_2(\text{g})$ (réaction (2)) : discuter qualitativement l'influence de T et P sur cet équilibre.



- b. Dans le mécanisme simplifié montré plus haut, le barbotage de $\text{NO}_2(\text{g})$ dans l'eau conduit à l'acide nitrique (réaction (3)). En fait, le dioxyde d'azote dimérise partiellement suivant une réaction équilibrée :



On introduit $2 n_0$ moles de $\text{NO}_2(\text{g})$ dans un réacteur initialement vide porté à 298 K. La pression d'équilibre s'établit à 0,2 bar. Sachant que $\Delta_r G_{298}^0 = -8,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer le taux de conversion du dioxyde d'azote en N_2O_4 .

Qu'en concluez-vous pour la synthèse de l'acide nitrique ?

- a. La réaction (2) est exothermique. Elle est donc favorisée par des températures peu élevées.

$$\Delta_r n_g = 2 - 2 - 1 = -1 < 0$$

Une augmentation de pression favorisera donc la réaction (2). Au niveau industriel, cette étape est conduite à des pressions modérées (4-8 bars) pour des raisons évidentes d'économie.

- b. $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

Quantités (mol)

EI : $2 n_0$

0

Equilibre : $2 n_0(1 - x)$

$n_0 x$

$$N_g = \sum_i n_{i(g)} = n_0(2 - x)$$

(x représente la fraction de NO_2 dimérisé)

On écrit à l'équilibre :

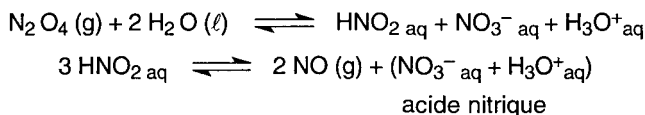
$$K_{298} = e^{-\Delta_r G^0 / RT} = 29,15 = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4} / P^0}{(P_{\text{NO}_2} / P^0)^2} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2} \quad \text{avec } P^0 = 1 \text{ bar}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{N_g} P_{\text{éq}} = \frac{x}{2 - x} P_{\text{éq}} \quad \text{et} \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{N_g} P_{\text{éq}} = \frac{2(1 - x)}{2 - x} P_{\text{éq}}$$

$$\text{il vient :} \quad 29,15 P_{\text{éq}} = \frac{x(2 - x)}{[2(1 - x)]^2} \Rightarrow x = 0,8$$

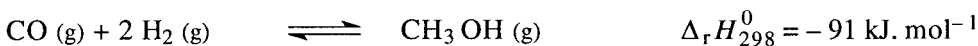
80% du dioxyde d'azote est associé sous forme de dimère : celui-ci est plus stable que le monomère.

Finalement, le dimère conduit à l'acide nitrique dans l'eau par deux réactions successives de dismutation :

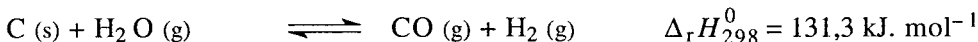


6.5.3.3 L'acide éthanoïque (ou acétique)

L'acide éthanoïque CH_3COOH , encore appelé acide acétique, est un acide faible qui peut être préparé à partir d'éthanol et de dioxygène. Cependant, dans la plupart des usines de production industrielle, il est produit à partir de monoxyde de carbone et de dihydrogène en présence d'un catalyseur :



$\text{CO} (\text{g})$ et $\text{H}_2 (\text{g})$ sont d'intéressants composés de départ puisqu'ils peuvent en principe être obtenus par réaction de charbon sur de la vapeur d'eau :



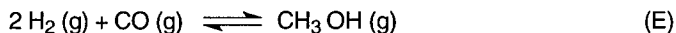
Aujourd'hui la plupart des composés organiques sont préparés à partir de molécules dérivées du pétrole. Or les projections les plus récentes montrent que les sources d'énergie fossile (pétrole et gaz naturel) seront probablement épuisées à 80% aux environs de l'année 2030. D'un autre côté, les réserves naturelles en charbon devraient être suffisantes pour encore plusieurs siècles au moins. Aussi une industrie chimique principalement basée sur l'utilisation du monoxyde de carbone serait particulièrement attractive.

L'acide acétique est un acide très important pour ses applications industrielles. Il est principalement utilisé comme agent d'estérification.

Ainsi l'acétate d'éthyle, préparé par réaction de l'acide acétique et de l'éthanol, est un liquide incolore utilisé comme solvant pour les laques. La cellulose, macromolécule extraite du coton ou du bois, contient des liaisons $\text{O}-\text{H}$ qui réagissent avec l'acide éthanoïque pour former l'acétate de cellulose, base de fibres textiles. L'acétate de vinyle (un autre ester de l'acide acétique) est le point de départ de la synthèse du polyvinyle acétate, polymère utilisé dans les colles pour papiers et pour bois ainsi que dans les peintures à émulsion d'eau.

Exercice d'application 6.11

La synthèse du méthanol, première étape pour obtenir l'acide acétique, peut être réalisée en phase gazeuse suivant une réaction équilibrée. Il s'agit par ailleurs d'un procédé potentiellement intéressant de stockage de l'énergie.



On dispose des capacités calorifiques et des enthalpies standard de formation à 298 K (ces capacités calorifiques seront considérées indépendantes de la température dans l'intervalle [298 K ; 400 K]) :

	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{CO} (\text{g})$	$\text{CH}_3 \text{OH} (\text{g})$
$C_p (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	28,8	29,2	43,9
$\Delta_r H_f^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		- 282,7	- 637,8

On trouve $K_{400} = 2,12$.

La réaction est réalisée à 400 K dans un réacteur indilatable et sous une pression de 1 bar.

- Calculer les grandeurs de réaction $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ à 400 K.
- Discuter qualitativement l'effet de la température et de la pression sur cet équilibre.
- On part, à l'état initial, d'un mélange stœchiométrique comprenant les quantités de matière suivantes : $n_{\text{H}_2} = 2 \text{ mol}$, $n_{\text{CO}} = 1 \text{ mol}$.

Déterminer la composition chimique du système à l'équilibre thermodynamique puis calculer le taux de conversion de $\text{CO}(\text{g})$ ainsi que le rendement en $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ formé.

- A l'équilibre thermodynamique : $\Delta_r G_{400}^0 = -RT \ln K_{400} = -2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'après la loi de Kirchoff :

$$\Delta_r H_{400}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{400} \sum_i \nu_i C_{p,i} dT = \sum_i \nu_i \Delta_r H_{f,i}^0(298) + \sum_i \nu_i C_{p,i} (400 - 298)$$

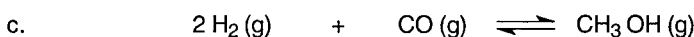
$$\Delta_r H_{400}^0 = -355,15 \cdot 10^3 - 4,37 \cdot 10^3 = -359,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{400}^0 = \Delta_r H_{400}^0 - T \Delta_r S_{400}^0$$

$$\text{soit : } \Delta_r S_{400}^0 = (\Delta_r H_{400}^0 - \Delta_r G_{400}^0) / T = -892,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- L'équilibre (E) est exothermique dans le sens direct. Il est donc déplacé dans le sens inverse si T augmente et dans le sens direct si T diminue.

$\Delta_r n_{\text{gazeux}} = 1 - 2 - 1 = -2 < 0$. Si la pression totale P augmente, (E) est déplacé dans le sens direct et dans le sens inverse si elle diminue.



Quantités (mol)

El :	2	1	0	
Equilibre :	$2(1 - \xi)$	$1 - \xi$	ξ	
x_i :	$2(1 - \xi) / N_g$	$(1 - \xi) / N_g$	ξ / N_g	$N_g = \sum_i n_{i(g)} = 3 - 2\xi$
P_i :	$2P^0(1 - \xi) / N_g$	$P^0(1 - \xi) / N_g$	$P^0\xi / N_g$	$P_{\text{totale}} = P^0 = 1 \text{ bar}$

$$\text{A l'équilibre : } K_T = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P^0}{P_{\text{CO}} / P^0 (P_{\text{H}_2} / P^0)^2} = \frac{\xi(3 - 2\xi)^2}{4(1 - \xi)^3}$$

On résout l'équation précédente (du troisième degré) à l'aide d'une calculatrice programmable. On obtient ainsi très facilement par itérations successives :

$$\xi = 0,395 \text{ mol}$$

Le rendement en méthanol (= taux de conversion du monoxyde de carbone) est donc de 39,5%.

Pour des raisons cinétiques, la réaction (E) est en fait conduite à des températures voisines de 500 K en présence d'un catalyseur. Un excès de dihydrogène (moins coûteux que CO(g)) permet d'améliorer le rendement en déplaçant (E) dans le sens direct, comme le prévoit la loi de modération.

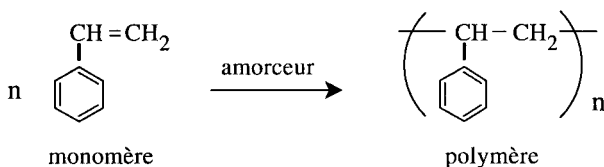
6.5.4 POLYMÈRES

L'industrie du pétrole s'est développée de façon considérable depuis plus de cinquante ans maintenant. En effet, au lendemain de la seconde guerre mondiale, une chimie des hydrocarbures utilisant le pétrole comme source d'énergie fossile était le meilleur moyen pour produire en masse des composés aromatiques à partir de benzène notamment, et pour alimenter l'industrie des matières plastiques, des caoutchoucs synthétiques et des combustibles pour l'aviation.

Ainsi de nombreuses voies de synthèse de polymères ont été mises au point à cette époque. Les réactions de polymérisation occupent aujourd'hui une place importante dans l'industrie chimique parce que de nombreux polymères possèdent des propriétés intéressantes telles que la robustesse, l'élasticité, la transparence, l'inertie vis-à-vis de nombreux produits chimiques, la résistance électrique et thermique, etc. Ils apparaissent sous formes de fibres synthétiques, de peintures, de films, de tuyaux, d'articles moulés, etc. Des noms comme Nylon®, Téflon®, Orlon®, PVC (polychlorure de vinyle) ou Plexiglas® sont aujourd'hui des noms connus de tous.

L'utilisation des polymères conduit cependant à un problème de pollution de l'environnement car ils ne sont pas biodégradables. Un moyen de limiter cette pollution peut être le recyclage de ces matériaux.

Un polymère est une espèce chimique de haut poids moléculaire, constituée d'un motif de répétition de faible poids moléculaire, répété un grand nombre de fois. Soit par exemple le polystyrène :

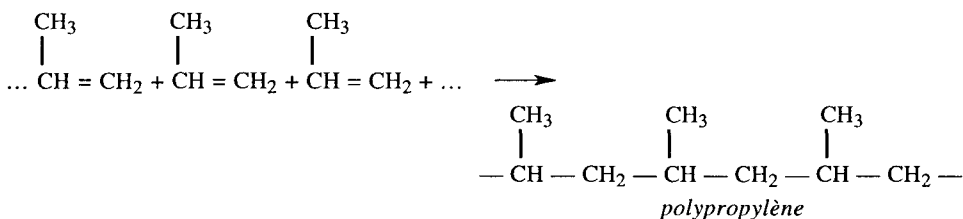


Le nombre du motif de répétition n contenu dans la chaîne polymérique peut atteindre des valeurs allant jusqu'à plusieurs millions.

Le premier polymère synthétique a été découvert en 1909 par Léo Baekeland, chimiste américain d'origine Belge. Ce polymère vendu sous le nom de Bakélite était préparé à partir de phénol et de formaldéhyde et devint une résine importante pour l'industrie des adhésifs et des peintures. L'étude des polymères se développa en fait rapidement lorsque les structures des polymères naturels comme la cellulose et le caoutchouc furent déterminées. Depuis, les chimistes n'ont cessé de préparer de nouveaux matériaux ayant des propriétés extrêmement variées et tout à fait remarquables. Par exemple, des polymères organiques ayant une conductivité électrique aussi élevée que celle du cuivre ont été découverts récemment.

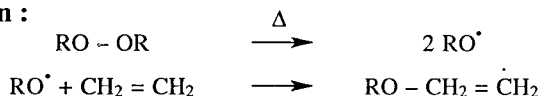
6.5.4.1 Polymères d'addition

Un polymère d'addition est un polymère formé en liant ensemble de nombreuses molécules (monomères) par des réactions d'addition en chaîne. Le monomère doit avoir une liaison multiple pour entrer dans une réaction d'addition. Ainsi le polypropène (ou polypropylène) est obtenu par chauffage sous haute pression et en présence d'un catalyseur du propène (ou propylène).

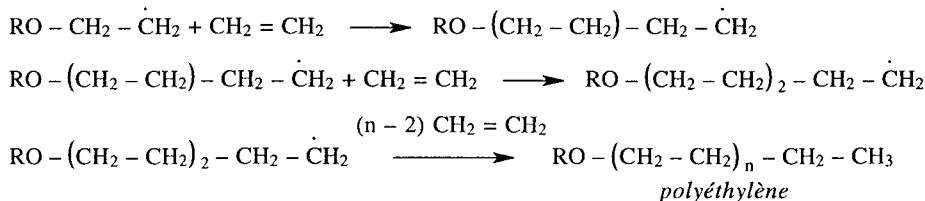


Très souvent, la préparation d'un polymère d'addition est induite par des radicaux libres, produits par exemple à partir de peroxydes organiques (ROOR) par simple chauffage. Ces radicaux réagissent avec un monomère pour former une espèce active (étape d'initiation ou amorçage). L'espèce active radicalaire ainsi formée lors de la première étape va à son tour s'additionner à un autre monomère et ainsi de suite (étape de propagation). La synthèse du polyéthylène constitue un exemple de ce type de polymérisation.

Etape d'initiation :



Etape de propagation :



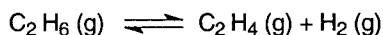
Le tableau suivant présente les principaux polymères d'addition ainsi que leurs applications.

TABLEAU 6.3 - QUELQUES POLYMÈRES D'ADDITION ET LEURS APPLICATIONS

Monomère	Polymère	Motif de répétition	Domaine d'utilisation
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyéthène (ou polyéthylène)	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)$	Emballages alimentaires Bouteilles Tubes plastiques Isolation de câbles
$\text{CH}_2=\text{CH}$ CH_3	Polypropène (ou polypropylène)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)$	Bouteilles Textiles Revêtements de sol Moulages pour voitures
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Poly(tétrafluoro- éthylène) (Téflon®)	$\left(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)$	Surfaces non adhésives pour poêles Valves, Joints
$\text{CH}_2=\text{CH}$ Cl	Chlorure de polyvinyle (PVC)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)$	Tuyaux plastiques Revêtements Isolation
$\text{CH}_2=\text{CH}$ CN	Poly(acrilonitrile) (Orlon®, Acrilan®)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)$	Vêtements Textiles synthétiques Tapis
$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	Polystyrène	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Benzene ring}}{\text{CH}} \right)$	Moulages Emballages Mousse de remplissage
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Plexiglas®	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} \right)$	Vitres résistantes aux chocs

Exercice d'application 6.12

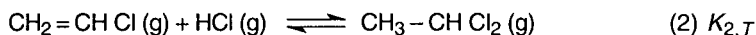
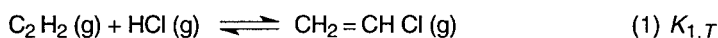
- a. L'éthylène, monomère de départ pour la polymérisation du polyéthylène, peut être obtenu aux températures élevées par déshydrogénation de l'éthane en phase gaz :



Sous 1 atm et à 920 K, la constante d'équilibre relative aux pressions partielles K_p vaut 0,0718 atm. Calculer le coefficient de dissociation de l'éthane dans ces conditions.

- b. Un des problèmes rencontrés pendant la synthèse des polymères est l'apparition de réactions parasites (réactions croisées, réactions de branchement) qui peuvent conduire à l'obtention, au moins de façon partielle, de molécules différentes du polymère attendu, avec des propriétés autres que celles espérées.

Ce problème se pose aussi lors de la synthèse du monomère, point de départ de la polymérisation. Par exemple, le chlorure de vinyle, formé par réaction de l'acétylène et de HCl gazeux, peut réagir à son tour avec HCl pour donner le 1,1-dichloro-éthane :



Une série de mesures en solution concentrée en acétylène a donné les résultats suivants ($P = 0,987$ bar) :

Composition à l'équilibre (% molaire)

$T(\text{K})$	C_2H_2	$\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$	HCl	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
273 :	0,02	0,02	0,01	99,95
473 :	0,49	0,05	0,43	99,3

Calculer $K_{1,T}$ et $K_{2,T}$ à 373 K puis à 473 K.

Prédire par un raisonnement qualitatif le signe des enthalpies standard $\Delta_r H_1^0$ [réaction (1)] et $\Delta_r H_2^0$ [réaction (2)] en supposant qu'elles restent constantes sur l'intervalle de température considéré [373 K ; 473 K]. Calculer alors numériquement ces deux grandeurs de réaction.

a.



Quantités (mol)

				$\sum n_{i(\text{g})}$
EI :	n_0	0	0	n_0
Equilibre :	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n_0(1+\alpha)$
x_i :	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$	$\alpha/(1+\alpha)$	$\alpha/(1+\alpha)$	

A l'équilibre et pour chaque gaz i du mélange, on écrit : $P_i = x_i P_{\text{tot}}$. En exprimant les pressions en atm et en remarquant que $P_{\text{tot}} = 1$ atm :

$$K_P = \frac{(P_{\text{C}_2\text{H}_4}) P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right)^2 \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right) = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \Rightarrow \alpha = 0,26$$

- b. A l'équilibre et pour chaque gaz i du mélange : $P_i = x_i P_{\text{tot}}$. Soit, en exprimant les pressions en bar :

$$K_{1,T} = \frac{x_{\text{CH}_2\text{CHCl}}}{(x_{\text{HCl}}) x_{\text{C}_2\text{H}_2}} \left(\frac{1}{P_{\text{tot}}} \right) \quad \text{et} \quad K_{2,T} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{CHCl}_2}}{(x_{\text{HCl}}) x_{\text{CH}_2\text{CHCl}}} \left(\frac{1}{P_{\text{tot}}} \right)$$

L'application numérique donne les résultats suivants :

$$K_{1,373} = 5,06 \cdot 10^5 \quad \text{et} \quad K_{1,473} = 4,76 \cdot 10^2 ; \quad K_{2,373} = 2 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad K_{2,473} = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

Lorsque la température augmente, les constantes d'équilibre $K_{1,T}$ et $K_{2,T}$ diminuent. Les deux réactions (1) et (2) sont donc exothermiques dans le sens direct.

Par conséquent : $\Delta_r H_1^0 < 0$ et $\Delta_r H_2^0 < 0$

L'intégration de la loi isobare de Van't Hoff (voir relation 6.18) entre 373 K et 473 K conduit à la relation suivante :

$$\ln \left(\frac{K_{473}}{K_{373}} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{473} \right)$$

Soit finalement : $\Delta_r H_1^0 = -102,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_2^0 = -41,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les réactions de polymérisation peuvent aussi être amorcées par un initiateur acide (H_2SO_4 , BF_3 , HF , etc.) ou basique (amidure, alkylolithien, alcoyle, KOH , etc.). On forme alors initialement un carbocation ou un carbanion (dans le cas d'amorceur basique) qui s'additionne sur le monomère. La propagation est donc réalisée via des carbocations ou des carbanions intermédiaires. On parle alors de *polymérisation en chaîne cationique* ou *anionique*.

Exercice d'application 6.13 : Polymérisation en chaîne cationique

On étudie la polymérisation cationique du tétrahydrofurane, amorcée à 0°C par un générateur de cation R^+ dans le 1,2-dichloroéthane.

- Ecrire les réactions d'amorçage et de propagation lorsque l'amorceur est $\text{Et}_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$.
- Pour une réaction de polymérisation $\Delta_r H < 0$ et $\Delta_r S < 0$. Montrer que l'existence d'un équilibre de polymérisation / dépolymérisation du type :



implique l'existence d'une température T_i au-dessus de laquelle la polymérisation ne peut pas se produire.

- La vitesse de polymérisation en fonction de la concentration initiale de monomère est indiquée dans le tableau ci-dessous :

$[\text{M}]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} :$	7,1	5,9	5,0	3,8
$v_0 \text{ (polym) (mol.L}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)} :$	0,007	0,005	0,0035	0,0015
$[\text{M}]_0$: concentration initiale de monomère				
$v_0 \text{ (polym)}$: vitesse initiale de polymérisation				

A partir des résultats ci-dessus et en considérant l'équilibre de polymérisation / dépolymérisation, démontrer qu'il existe un seuil minimum de concentration M_e au-dessous de la quelle la polymérisation ne se produit pas.

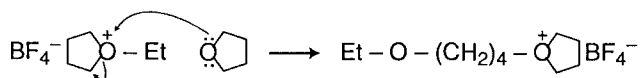
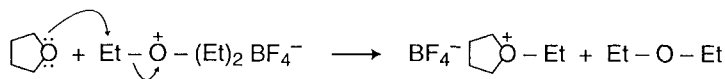
Déterminer graphiquement cette concentration minimale M_e de monomère.

- Pour obtenir un rendement 50% à partir d'une concentration initiale $[\text{M}]_0 = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ à quelle température faut-il réaliser la polymérisation ?

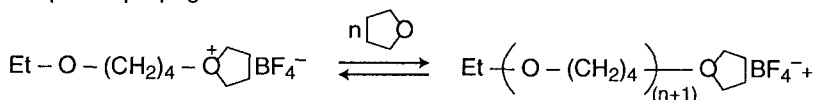
On donne pour l'équilibre de polymérisation / dépolymérisation :

$$\Delta_r H^0 = -30,1 \text{ kJ.mol}^{-1}, \quad \Delta_r S^0 = -100,8 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

- a. Etape d'amorçage (initiation) : formation d'un cation à partir d'un amorceur cationique.



Etape de propagation :



- b. $\text{R}-(\text{M})_n-\text{M}^+ + \text{M} \rightleftharpoons \text{R}-(\text{M})_{n+1}-\text{M}^+$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S ; \Delta_r H < 0 ; \Delta_r S < 0$$

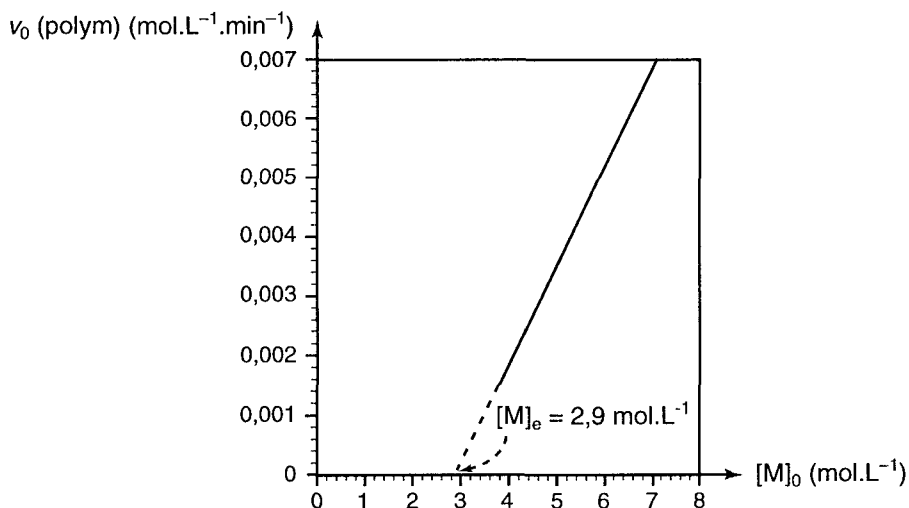
La réaction de polymérisation est exothermique. La constante d'équilibre K est une fonction décroissante de température d'après la loi de Van't Hoff. Si l'on augmente T , la constante d'équilibre K diminue (déplacement d'équilibre dans le sens de la dépolymérisation) et devient inférieur à 1 pour une valeur de $T > T_i$ (température d'inversion). La réaction de polymérisation s'arrête donc pour :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = 0$$

soit :

$$T_i = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$$

- c. A une température donnée l'existence d'un équilibre de polymérisation / dépolymérisation implique l'existence d'une concentration minimale au-dessous de laquelle la réaction de propagation s'arrête (état d'équilibre). L'état d'équilibre correspond donc à une vitesse de polymérisation nulle. En traçant $v_0(\text{polym}) = f([M]_0)$ on peut déterminer graphiquement la valeur de $[M]_e$.



d.
$$K = \frac{[R-(M)_{n+1}-M^+]}{[R-(M)_n-M^+]} \frac{1}{[M]}$$

$R-(M)_n-M^+$ et $R-(M)_{n+1}-M^+$ sont des espèces intermédiaires. Leurs concentrations sont très faibles et voisines l'une de l'autre (à l'état stationnaire) dans le processus de propagation. D'où :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= -RT \ln \left(\frac{1}{[M]} \right) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \\ &= -8,31 RT \ln \left(\frac{1}{[M]} \right) = -28,1 \cdot 10^3 - T(-100,8)\end{aligned}$$

$[M] = 0,5$ $[M]_0 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (rendement 50%). On tire alors T :

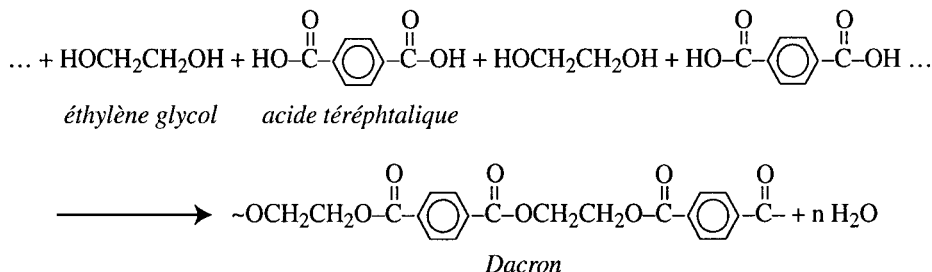
$$T = 288 \text{ K } (15^\circ\text{C})$$

Le rendement de la polymérisation sera d'autant plus élevé que T sera petit.

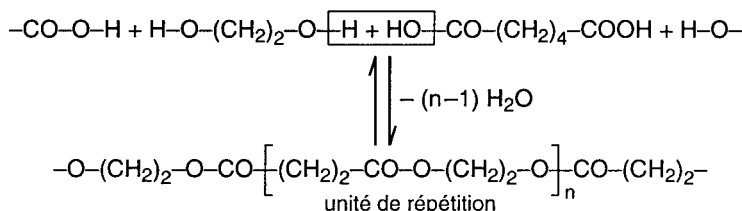
6.5.4.2 Polymères de condensation

Un polymère de condensation est un polymère formé par l'association de monomères suivant des réactions de condensation. Wallace Carothers, chimiste à E.I. du Pont de Nemours pensa le premier à préparer des polymères par des réactions de condensation. Lui et son groupe produirent ainsi de nombreux polymères, aussi bien des polyamides (comme le Nylon) que des polyesters. Les premières fibres synthétiques fabriquées à partir du Nylon furent présentées par du Pont en 1939.

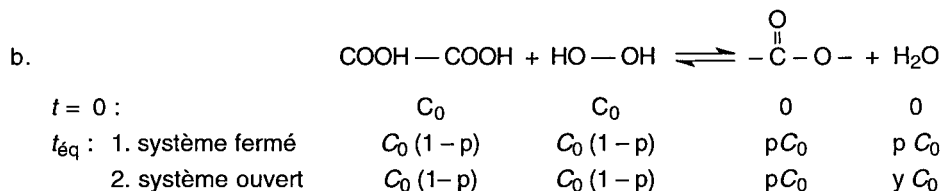
Les résines polyesters sont obtenues à partir de la condensation d'un diacide carboxylique et d'un diol ou de molécules bifonctionnelles du type acide aminé $\text{NH}_2\text{-R-COOH}$. Les monomères sont donc reliés entre eux par un groupe fonctionnel de type ester. Ainsi le Dacron® (polyéthylène téréphtalate), utilisé comme fibre textile, résulte de la condensation de l'éthylène glycol (éthan-1,2-diol) et de l'acide téréphtalique (acide benzen-1,6-dioïque) :



Ce polymère ainsi que le polyéthylène naphthalate (PEN) sont de plus en plus utilisés comme matériau d'emballage ainsi que pour les bouteilles des boissons carbonatées, remplaçant progressivement le verre et l'aluminium. La croissance dans ce domaine est tout à fait fulgurante depuis dix ans même si les emballages métalliques dominent encore largement le marché (59% des bouteilles en 1995).



a. $\bar{M} = M_u(\text{DP}) = \left(\frac{M_1 + M_2}{2} - 18 \right) \left(\frac{1}{1-p} \right) = \frac{108}{1-0,94} = 1667 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



1. $K = \frac{(pC_0)^2}{[C_0(1-p)]^2} = \frac{p^2}{(1-p)^2} \Rightarrow \sqrt{K} = \frac{p}{1-p}$

soit : $p = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = 0,76$ et $\bar{M} = \frac{M_u}{1-p} = 450 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. $K = \frac{(pC_0)(yC_0)}{[C_0(1-p)]^2} = \frac{yp}{(1-p)^2}$

$\text{DP} = 200 \Rightarrow p = 0,995$

$y = \frac{K(1-p)^2}{p} = 2,5 \cdot 10^{-4}$

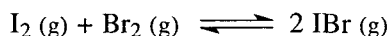
soit : $[\text{H}_2\text{O}] = yC_0 = 2(2,5 \cdot 10^{-4}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- c. On peut déplacer l'équilibre de polymérisation dans le sens de la polymérisation par extraction du milieu réactionnel de l'eau formée. On pourra ainsi atteindre un degré de polymérisation assez élevé. C'est la raison pour laquelle les réactions de polycondensation sont toujours réalisées à des températures largement supérieures à 100°C.

EXERCICES ET PROBLÈMES

On rappelle que : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ atm}$ et $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$

6.1 Soit la réaction suivante en phase gazeuse à 298 K :

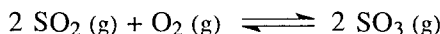


- a -** Donner l'expression de la loi des équilibres (ou de Guldberg et Waage) pour cette réaction puis faire l'application numérique.
- b -** Relier K_T et la constante d'équilibre relative aux pressions partielles $K_{P,T}$. Calculer alors $K_{P,T}$.

On dispose des données suivantes :

	$\text{I}_2 (\text{g})$	$\text{Br}_2 (\text{g})$	$\text{IBr} (\text{g})$
$\Delta_r H_f^0 (298) (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	62,4	30,9	40,8
$S_{298}^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	260,7	245,5	258,7

6.2 On étudie la réaction suivante à 1000 K et sous la pression atmosphérique normale :

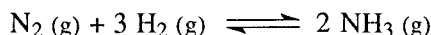


On réalise 3 expériences avec des compositions initiales différentes. Les pressions partielles à l'équilibre thermodynamique sont les suivantes :

N° d'exp	$P(\text{SO}_2)_{\text{éq}} (\text{atm})$	$P(\text{O}_2)_{\text{éq}} (\text{atm})$	$P(\text{SO}_3)_{\text{éq}} (\text{atm})$
1	0,324	0,330	0,346
2	0,423	0,215	0,362
3	0,492	0,154	0,354

- a -** Calculer la constante d'équilibre relative aux pressions partielles $K_{P,1000}$ de cette réaction.
- b -** Donner la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K_{1000} .

6.3 La constante d'équilibre relative aux pressions $K_{P,T}$ de la réaction de synthèse de l'ammoniac est égale à $6,8 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2}$ à 298 K :

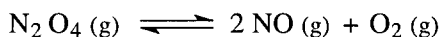


Calculer la constante d'équilibre $K_{P,T}$ relative aux équilibres suivants :

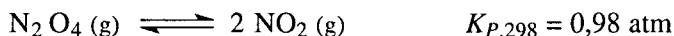
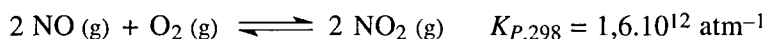
- a -** $\frac{1}{2} \text{N}_2 (\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{g})$
- b -** $2 \text{NH}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g})$

On prendra soin de préciser dans chaque cas l'unité de $K_{P,T}$.

6.4 Déterminer la constante d'équilibre $K_{P,298}$ de la réaction :



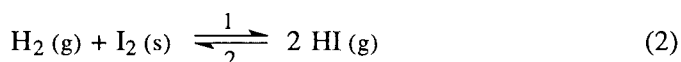
sachant que :



6.5 L'enthalpie libre standard de formation $\Delta_r G_{f,298}^0$ de $\text{HI}(\text{g})$ vaut $1,265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K :



a - Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K_T de la réaction suivante :

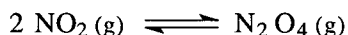


b - On introduit successivement, dans un récipient de volume constant, des mélanges de composition initiale variable :

1. $P_{\text{HI}} = 0,60 \text{ bar}$, $P_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ bar}$ et $\text{I}_2(\text{s})$
2. $P_{\text{HI}} = 0,60 \text{ bar}$, $P_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ bar}$
3. $P_{\text{HI}} = 1,00 \text{ bar}$, $P_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ bar}$ et $\text{I}_2(\text{s})$
4. $P_{\text{HI}} = 0,50 \text{ bar}$, $P_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ bar}$ et $\text{I}_2(\text{s})$
5. $P_{\text{H}_2} = 0,10 \text{ bar}$ et $\text{I}_2(\text{s})$.

Dire, dans chaque cas, si le système chimique est à l'équilibre thermodynamique. Si non, dans quel sens évolue-t-il ?

6.6 On considère l'équilibre suivant :



On introduit les deux gaz NO_2 et N_2O_4 dans un ballon maintenu à la pression atmosphérique à 298 K , dans le rapport $n_{(\text{NO}_2)} / n_{(\text{N}_2\text{O}_4)} = 0,5$.

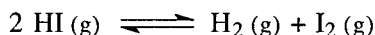
a - Prévoir le sens d'évolution du système.

b - A quel moment s'arrête cette évolution ?

On dispose des enthalpies libres standard de formation des deux gaz :

	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
$\Delta_r G_{f,298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	51,3	97,8

6.7 La constante d'équilibre $K_{C,T}$ de la réaction suivante vaut $2,2 \cdot 10^{-2}$ à 763 K :



On introduit dans un réacteur à 763 K HI gazeux à la concentration $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la composition chimique (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) du système à l'équilibre thermodynamique.

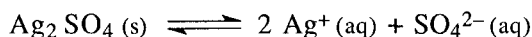
6.8 L'ammonium hydrogénosulfure NH_4HS se décompose selon l'équilibre :



Dans un réacteur vide d'air, on introduit NH_4HS solide à 298 K. La pression à l'intérieur du réacteur monte jusqu'à 0,64 bar et reste ensuite constante au cours du temps. Le réacteur contient toujours NH_4HS solide en excès.

- a - Calculer la pression partielle de chaque gaz.
- b - Calculer la constante d'équilibre $K_{P,T}$ à cette température.
- c - Démontrer que les pressions partielles des gaz à l'équilibre sont indépendantes de la quantité initiale de NH_4HS .

6.9 Le sulfate d'argent Ag_2SO_4 est un sel peu soluble dans l'eau :



Dans 1 L d'eau pure on introduit Ag_2SO_4 en excès (à 298 K) et on détermine, après établissement de l'équilibre thermodynamique, la concentration en ions Ag^+ :

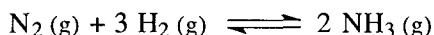
$$[\text{Ag}^+] = 3,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- a - Calculer la solubilité de Ag_2SO_4 , c'est-à-dire le nombre de moles de sel dissous dans 1 L d'eau pure.
- b - Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K_S (ou produit de solubilité) de dissolution ionique de Ag_2SO_4 dans l'eau pure.

6.10 Prédire l'effet sur les équilibres suivants d'une variation des paramètres d'équilibre (température T , pression totale P , volume V , nombre de moles n_i) comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

Réaction	$\Delta_r H^0$ (kJ. mol ⁻¹)	Effet d'une :
$\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO (g)}$	+ 180,2	augmentation de T augmentation de V
$1/2 \text{N}_2\text{(g)} + 3/2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)}$	- 46,2	augmentation de P augmentation de n_{NH_3}
$\text{NaCl (s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$	- 3,8	diminution de T diminution de $n_{(\text{Cl}^-)_{\text{aq}}}$
$2 \text{NaHCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$	+ 130,0	augmentation de T augmentation de P_{CO_2}
$\text{SO}_2\text{(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_3\text{(g)}$	- 98,2	diminution de V augmentation de P_{O_2}
$\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$	- 38,7	augmentation de P augmentation de $P_{\text{H}_2\text{O}}$

6.11 Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac à 500 K :



On part de quantités de matière en N_2 et H_2 respectivement égales à 2 mol et 6 mol dans un réacteur de 10 L, préalablement vidé et chauffé à 500 K. Après établissement de l'équilibre thermodynamique, on détermine $n_{\text{NH}_3} = 1,22$ mol.

- Exprimer le nombre de moles n , la concentration C , la fraction molaire x et la pression partielle P de chaque gaz en fonction de l'avancement ξ de la réaction.
- Exprimer la constante d'équilibre $K_{C,T}$ en fonction de ξ_{eq} , puis la constante $K_{P,T}$ en fonction de $K_{C,T}$.
- Calculer ξ_{eq} puis les constantes $K_{C,T}$ et $K_{P,T}$ à 500 K.
- Quelle est la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K_{500} ?
- Calculer la valeur de $\Delta_r G^0$ à 500 K. La synthèse de l'ammoniac est-elle spontanée à 500 K dans les conditions standard ?

6.12 On étudie la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque (acide acétique) et l'éthanol (alcool éthylique) dans un solvant inerte non aqueux à 298 K. En réalisant différentes compositions initiales, on constate que pour la composition suivante le système n'évolue plus au cours du temps :



Quantité :	0,25	0,25	0,50	0,50
C_i (mol . L ⁻¹)				

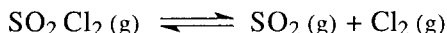
- Donner le sens d'évolution du système dans les conditions standard.
- On part d'un mélange initial comprenant 0,4 mole d'acide et 0,2 mole d'alcool. Quelle sera la composition du système à l'équilibre thermodynamique ?
- Prévoir par le calcul d'une grandeur thermodynamique appropriée le sens d'évolution du système dont la composition initiale est la suivante :



Quantité :	0,25	0,25	0,50	0,60
C_i (mol . L ⁻¹)				

Prévoir sans calcul le sens d'évolution du système si l'on effectuait cette réaction en milieu aqueux (en gardant la même composition initiale en acide, alcool et ester).

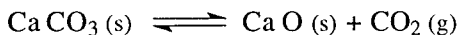
- 6.13** Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est un réactif utilisé dans les procédés de chloration en chimie organique. Il est liquide à 298 K et sa température d'ébullition est 368 K. Aux températures élevées, SO_2Cl_2 se décompose suivant la réaction :



Dans un récipient indilatable de volume 4 L préalablement vidé et chauffé à 400 K, on introduit 13,5 g de SO_2Cl_2 . Après établissement de l'équilibre thermodynamique, on mesure la pression totale du système : $P_{\text{tot}} = 1,52$ bar.

- a - Quelle serait la pression dans le récipient si SO_2Cl_2 n'était pas dissocié ? (masse molaire de SO_2Cl_2 : 135,0 g. mol⁻¹).
- b - Donner la composition chimique du système ainsi que la fraction α du chlorure de sulfuryle dissocié à 400 K.
- c - Calculer la valeur de la constante d'équilibre $K_{P,T}$ à cette température.
- d - Les enthalpies libres standard de formation de $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ et $\text{SO}_2(\text{g})$ valent respectivement 313,8 kJ. mol⁻¹ et - 300,2 kJ. mol⁻¹ à 298 K. Calculer $\Delta_r G^0$ à 298 K puis à 400 K.
Lequel des deux facteurs *enthalpique* ou *entropique* détermine la *position* de l'équilibre thermodynamique à 400 K ?
- e - La décomposition de SO_2Cl_2 est-elle endothermique ou exothermique ?
- f - Quel(s) paramètre(s) doit-on modifier pour augmenter le rendement en Cl_2 . Pour quel volume du récipient (les autres paramètres restant fixes) 95% de SO_2Cl_2 sera dissocié ?

- 6.14** Le carbonate de calcium CaCO_3 (stable à température ambiante) se décompose aux températures élevées selon l'équilibre chimique :



Une série de mesures a donné les résultats suivants :

T (°C) :	600	700	900
P (mmHg) :	30	76	303

- a - Donner l'expression de la loi de Guldberg et Waage relative à cet équilibre.
- b - Dire (sans aucun calcul) si la décomposition du carbonate de calcium est exothermique ou endothermique.
- c - Calculer la valeur des constantes d'équilibre $K_{P,T}$ et $K_{C,T}$ à 700°C.
- d - Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de cette réaction. Quelle approximation avez-vous fait pour ce calcul ?
- e - Quelle est la pression d'équilibre à 1000°C ?

6.15 L'ammoniac NH_3 est une base faible dans l'eau qui se dissocie selon l'équilibre :



- a** - Calculer la constante d'équilibre $K_{C,T}$ de cet équilibre d'ionisation à 298 K, à partir des données suivantes :

	$\text{NH}_3 (\text{aq})$	$\text{H}_2 \text{O}$	$\text{NH}_4^+ (\text{aq})$	$\text{H}_3 \text{O}^+ (\text{aq})$	$\text{OH}^- (\text{aq})$
$\Delta_f H_f^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$:	- 80,3	- 285,6	- 132,5	- 285,6	- 230,0
$S^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$:	111,3	69,9	113,4	69,9	- 10,8

- b** - Calculer le taux de conversion τ , c'est-à-dire la fraction de $\text{NH}_3 (\text{aq})$ ionisée dans une solution aqueuse de concentration initiale $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- c** - L'ion ammonium $\text{NH}_4^+ (\text{aq})$, l'acide conjugué de l'ammoniac, se dissocie faiblement dans l'eau :

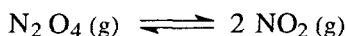


La constante thermodynamique caractérisant cet équilibre est par définition la constante d'acidité K_A du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

Calculer K_A .

- d** - 10,7 g de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4 \text{Cl}$ sont dissous dans 500 mL d'eau pure. Calculer le $\text{pH} = -\log (a_{\text{H}_3\text{O}^+})$ de cette solution.
($\text{NH}_4 \text{Cl}$ est un sel ionique dont la dissociation est considérée comme totale dans l'eau).

6.16 Le gaz $\text{N}_2 \text{O}_4$ est stable dans les conditions atmosphériques normales, mais se décompose aux températures élevées selon l'équilibre :



On introduit $\text{N}_2 \text{O}_4 (\text{g})$ dans un réacteur sous une pression initiale de 1 bar. Dans le mélange gazeux à l'équilibre thermodynamique à 25°C , on constate que le nombre de moles de $\text{N}_2 \text{O}_4 (\text{g})$ est double de celui de $\text{NO}_2 (\text{g})$.

- a** - Calculer la valeur du degré de dissociation α de $\text{N}_2 \text{O}_4 (\text{g})$ à cette température.
- b** - Etablir la relation existant entre la pression initiale P_0 et la pression partielle de NO_2 à l'équilibre thermodynamique.
- c** - Calculer les pressions partielles des deux gaz ainsi que la pression totale à l'équilibre thermodynamique.
- d** - Calculer la constante d'équilibre K_P .
- e** - Quelle est l'influence d'une modification de la pression totale sur l'équilibre ?
- f** - Calculer l'enthalpie standard de cette réaction sachant que le degré de dissociation α prend la valeur 0,16 à 50°C et sous une pression de 10 bars.

6.17 AgBr et AgNO₃ sont deux sels (composés ioniques) d'argent. La dissolution de ces sels dans l'eau se fait suivant deux équilibres hétérogènes :

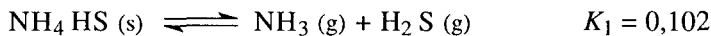


On dispose des données suivantes (298 K) :

	AgBr (s)	AgNO ₃ (s)	Ag ⁺ (aq)	Br ⁻ (aq)	NO ₃ ⁻ (aq)
μ^0 (kJ. mol ⁻¹):	- 96,9	- 32,0	+ 77,10	- 104	- 111,4
Masse molaire (g. mol ⁻¹):	187,8	169,9			

- a - Démontrer que l'un de ces deux sels est très soluble dans l'eau et l'autre très peu.
- b - Calculer leur solubilité s (= quantité de sel dissous par unité de volume de la solution) en mol . L⁻¹ puis en g . L⁻¹.

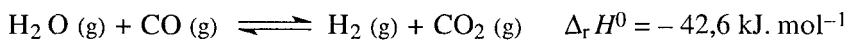
6.18 On considère les équilibres suivants à 300 K :



On introduit dans un récipient de volume fixe égal à 20 L la même quantité de NH₄ HS (s) et de HCl (g) (1 mole). Soient α et β les coefficients de dissociation respectifs de NH₄ HS et HCl.

- a - Calculer α et β .
- b - Déterminer la composition du système à l'équilibre thermodynamique.
- c - Que se passe-t-il si l'on introduit HCl gazeux dans le système à l'équilibre thermodynamique ?
- d - Quel doit être le nombre de moles initial de HCl pour que la totalité du NH₄ HS (s) soit dissocié une fois l'équilibre thermodynamique atteint ?

6.19 La constante d'équilibre thermodynamique K_T de la réaction :



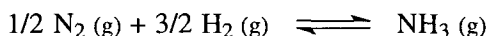
vaut 105 à 395°C. On place a moles de H₂ O, b moles de CO et c moles de H₂ dans un réacteur de 10 L.

- a - Exprimer la composition du mélange (en %) à l'équilibre thermodynamique en fonction du nombre de moles x de CO₂ formé.
Donner la composition du mélange à l'équilibre thermodynamique pour $a = 1$, $b = 0,4$ et $c = 0,2$.
- b - Quelle serait la composition du mélange si l'on doublait le volume du réacteur ? Dans quel sens varie la composition du mélange si l'on chauffe le réacteur ?

- c - Calculer la composition de ce même mélange (en %) à 725°C, en admettant que $\Delta_r H^0$ reste constante dans l'intervalle de température 395-725°C.
- d - Quelle est la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction inverse à 725°C ?
- e - Quelle serait la composition du mélange à 725°C si l'on partait des quantités suivantes : 1 mole de H_2 ; 0,4 mole de CO_2 ; 0,2 mole de H_2O ?

6.20 La relation de Van't Hoff permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques standard d'une réaction en utilisant les valeurs des constantes d'équilibre mesurées expérimentalement.

Calculer $\Delta_r S^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r G^0$ à 349 K pour la réaction de synthèse de l'ammoniac :



connaissant $K_{P,298} = 8,25 \cdot 10^2 \text{ atm}^{-1}$ et $K_{P,400} = 6,40 \text{ atm}^{-1}$.

On précisera l'hypothèse faite pour mener à bien ce calcul.

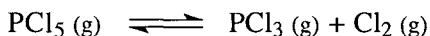
6.21 Dans un récipient indilatable préalablement vidé de tout gaz et maintenu à 400°C, on introduit une mole de chlorure de carbonyle (phosgène). A cette température le phosgène se dissocie selon l'équilibre suivant :



La pression (initialement de 2 atm) se stabilise à la valeur de 2,4 atm au bout d'un temps assez long.

- a - Calculer le coefficient de dissociation α du phosgène.
- b - Donner la composition du système chimique à l'équilibre thermodynamique en % du nombre total de moles.
- c - Exprimer la constante d'équilibre $K_{P,T}$ en fonction de α puis donner sa valeur numérique.
- d - Quelle est l'influence sur cet équilibre d'une augmentation de la pression totale ?
- e - On introduit dans le système à l'équilibre thermodynamique une mole de chlore gazeux. Prévoir le sens de variation de α et déterminer sa nouvelle valeur.

6.22 On considère l'équilibre suivant :

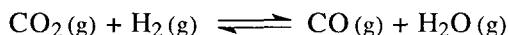


- a - Déterminer l'effet sur cet équilibre :
 1. d'une augmentation de température
 2. d'une augmentation de nombre de moles de Cl_2
 3. d'une augmentation de la pression totale.

- b** - Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K_T à 298 K.
- c** - Calculer $K_{P,500}$. On précisera l'approximation faite pour ce calcul.
- d** - Dans un récipient de 10 L préalablement vidé et chauffé à 500 K, on introduit 0,5 mole de PCl_5 (g) et 0,1 mole Cl_2 (g). Calculer :
- la composition du système chimique à l'équilibre thermodynamique.
 - la pression partielle de chaque gaz et la pression totale dans le récipient à l'équilibre.

Données (à 298 K) :	PCl_5 (g)	PCl_3 (g)	Cl_2 (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. mol ⁻¹):	- 374,9	- 287,0	
S° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹):	364,5	311,7	223

- 6.23** On introduit dans un récipient de 10 L les quantités de matière suivantes : 2,0 mol de CO_2 ; 1,0 mol de H_2 et 0,5 mol de H_2O . On porte le mélange à 420°C. L'équilibre suivant s'établit :



$\Delta_r H^\circ = 38,6$ kJ. mol⁻¹ et la constante de cet équilibre, déterminée à 420°C, vaut 0,1.

- a** - Calculer la pression totale à l'équilibre thermodynamique.
- b** - Donner la composition du mélange à l'équilibre thermodynamique.
- c** - Dans quel sens l'équilibre est-il déplacé :
- lorsque l'on augmente la pression totale ?
 - lorsque l'on augmente la température ?
- d** - Calculer la valeur de $K_{P,T}$ à 820°C (on admettra que $\Delta_r H^\circ$ reste constante dans l'intervalle de température 420-820°C). Comparer cette valeur avec votre réponse à la question (c).

ELÉMENTS DE RÉPONSE

- 6.1** a - $K_{298} = 425,9$
 b - $K_{P,298} = 425,9$
- 6.2** a - $K_{P,1000} = 3,40 \text{ atm}^{-1}$
 b - $K_{1000} = 3,445$
- 6.3** a - $824,6 \text{ atm}^{-1}$
 b - $1,47 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^2$
- 6.4** $K_{P,298} = 6,12 \cdot 10^{-13} \text{ atm}^2$
- 6.5** a - $K_{298} = 0,36$
 b - 1. équilibre, 2. sens inverse, 3. sens direct, 4. sens inverse, 5. sens direct
- 6.6** a - $\Delta_r G = -0,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: évolution dans le sens direct ($d\xi > 0$)
 b - $n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ augmente et n_{NO_2} diminue jusqu'à : $P_{\text{N}_2\text{O}_4} / (P_{\text{NO}_2})^2 = 6,94 \text{ bar}^{-1}$
- 6.7** $[\text{HI}] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 6.8** a - $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,32 \text{ bar}$
 b - $K_{P,298} = 0,102 \text{ bar}^2$
 c - $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} = (K_P)^{1/2}$: fonction de T uniquement
- 6.9** a - $s = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 b - $K_S = 1,7 \cdot 10^{-5}$
- 6.11** c - $\xi_{\text{éq}} = 0,61 \text{ mol}$; $K_{C,500} = 1,48 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$; $K_{P,500} = 8,57 \text{ bar}^{-2}$
 d - $K_{500} = 8,57 \cdot 10^{-4}$
 e - $\Delta_r G^0 = 31,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$:
 synthèse non spontanée dans les conditions standard
- 6.12** b - acide : $0,23 \text{ mol}$, alcool : $0,03 \text{ mol}$, ester et eau : $0,17 \text{ mol}$
 c - $\Delta_r G = 0,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$: évolution spontanée dans le sens inverse
- 6.13** a - $P = 0,831 \text{ bar}$
 b - $n_{\text{SO}_2} = n_{\text{Cl}_2} = 0,083 \text{ mol}$, $n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 0,017 \text{ mol}$
 c - $K_{P,400} = 3,37$

d - $\Delta_r G^0(298) = +13,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$; $\Delta_r G^0(400) = -4,04 \text{ kJ. mol}^{-1}$

f - $V = 17,8 \text{ L}$

6.14 c - $K_{P,973} = 0,1 \text{ bar}$; $K_{C,973} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$

d - $\Delta_r H^0 = 65,5 \text{ kJ. mol}^{-1}$

e - $P = 0,68 \text{ atm (514 mm Hg)}$

6.15 a - $K_C = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$

b - $\alpha = 0,042$ ou $\tau = 4,2\%$

c - $K_A = 5,40 \cdot 10^{-10}$

d - $\text{pH} = 4,83$

6.16 a - $\alpha_{300} = 0,2$

b - $P_{(\text{NO}_2)_{\text{éq}}} = 2/5 P_0$

c - $P_{\text{tot}} = 1,2 \text{ atm}$

d - $K_{P,300} = 0,2 \text{ bar}$

f - $\Delta_r H = +58,0 \text{ kJ. mol}^{-1}$

6.17 b - $s_{(\text{AgBr})} = 7,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$ soit $s' = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ g. L}^{-1}$

$s_{(\text{AgNO}_3)} = 1,5 \text{ mol. L}^{-1}$ soit $s' = 254,3 \text{ g. L}^{-1}$

6.19 Composition en %

	H ₂ O	CO	H ₂	CO ₂
a -	37,75	0,25	37,75	24,75
c -	39,87	2,38	35,12	22,63
e -	23,25	10,75	14,25	51,75

d - $K_{998}(\text{réaction inverse}) = 0,12$

6.20 a - $\Delta_r G^0(349) = -11,4 \text{ kJ. mol}^{-1}$; $\Delta_r H^0(349) = -47,2 \text{ kJ. mol}^{-1}$

$\Delta_r S^0(349) = -102,6 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

6.21 a - $\alpha = 0,2$

b - $n_{(\text{COCl}_2)} = 0,8 \text{ mol}$, $n_{(\text{CO})} = 0,2 \text{ mol}$, $n_{(\text{Cl}_2)} = 0,2 \text{ mol}$

$K_{P,673} = 0,1$

e - $\alpha' = 0,03$

6.22 a - $\Delta_r H^0 = + 87,9 \text{ kJ. mol}^{-1}$

b - $\Delta_r G^0 (298) = + 37,18 \text{ kJ. mol}^{-1}$ d'où $K_{298} = 3,03 \cdot 10^{-7}$

c - $K_{500} = 0,51$ d'où :

$$K_{P,500} = K_{500} (P^0)^{\Delta v} = 0,51 \text{ bar},$$

$$K_{C,500} = K_{P,500} (RT)^{-\Delta v} = 1,226 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(hypothèse : $\Delta_r H^0$ constante sur l'intervalle 298-500 K)

d - $x_{\text{PCl}_5} = 0,093$; $x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2} = 0,453$

$$P_{\text{PCl}_5} = 0,73 \text{ atm} ; P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 3,56 \text{ atm} ; P_{\text{tot}} = 7,85 \text{ atm}$$

6.23 a - $P_{\text{tot}} = 17 \text{ atm}$

b - $n_{(\text{CO}_2)} = 1,8 \text{ mol}$; $n_{(\text{H}_2)} = 0,8 \text{ mol}$; $n_{(\text{CO})} = 0,2 \text{ mol}$; $n_{(\text{H}_2\text{O})} = 1,3 \text{ mol}$

d - $K_{1093} = 1,16$

ANNEXES

ANNEXE 1 - CONSTANTES FONDAMENTALES

TABLEAU A1 - VALEURS DE QUELQUES CONSTANTES UNIVERSELLES

Grandeur	Symbole	Valeur	Valeur arrondie couramment utilisée
Accélération normale de la pesanteur	g	$9,80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$	$9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
Atmosphère normale	P	$1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Célérité de la lumière dans le vide	c	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Charge élémentaire	e	$1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	N_A	$6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k = R/N_A$	$1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante des gaz	R	$8,31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$T_0 = 273,15 \text{ K}$		$8,20568 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$P^0 = 101325 \text{ Pa}$		$8,31441 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$0,083 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
		$8,31441 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$8,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = e N_A$	$9,648456 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$	$9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Masse de l'électron au repos	m_e	$9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Unité de masse atomique	$1 \text{ u} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}/N_A$	$1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Volume molaire normal	$V_0 = RT_0/P^0$	$2,241383 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
de gaz parfait		$22,41383 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
Zéro de l'échelle Celsius	T_0	$273,15 \text{ K}$	273 K

ANNEXE 2 - UNITÉS DU SYSTÈME SI

TABLEAU A2 - UNITÉS DE BASE SI

Grandeur	Nom	Symbole
Longueur	mètre	m
Masse	kilogramme	kg
Temps	seconde	s
Quantité de matière	mole	mol
Température thermodynamique	kelvin	K
Intensité de courant électrique	ampère	A
Intensité lumineuse	candela	cd

TABLEAU A3 - UNITÉS DÉRIVÉES SI

Grandeur	Nom	Symbole	Dimension en fonction d'unités : dérivées de base	
Capacité électrique	farad	F	C / V	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$
Charge électrique	coulomb	C		$\text{s} \cdot \text{A}$
Conductance	siemens	S	A / V	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$
Énergie	joule	J	N.m	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Travail	joule	J	N.m	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Force	newton	N		$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Force électromotrice	volt	V	W / A	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$
Fréquence	hertz	Hz		s^{-1}
Potentiel électrique (Tension électrique)	volt	V	W / A	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$
Pression	pascal	Pa	N / m ²	$\text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Puissance (Flux électrique)	watt	W	J / s	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$
Quantité de chaleur	joule	J	N.m	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Quantité d'électricité	coulomb	C		$\text{A} \cdot \text{s}$
Résistance électrique	ohm	Ω	V / A	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$
Température Celsius	degré Celsius	°C		K

TABLEAU A4 - MULTIPLE DES UNITÉS

Facteur multiplicatif	Préfixe	Symbole
10 ¹²	téra	T
10 ⁹	giga	G
10 ⁶	méga	M
10 ³	kilo	k
10 ²	hecto	h
10	déca	da
10 ⁻¹	déci	d
10 ⁻²	centi	c
10 ⁻³	milli	m
10 ⁻⁶	micro	μ
10 ⁻⁹	nano	n
10 ⁻¹²	pico	p
10 ⁻¹⁵	femto	f

ANNEXE 3 - LETTRES GRECQUES

TABLEAU A5 - LETTRES GRECQUES COURAMMENT UTILISÉES

Nom	Minuscule	Majuscule	Nom	Minuscule	Majuscule
alpha	α		nu	ν	
bêta	β		xi (ksi)	ξ	Ξ
gamma	γ	Γ	omicron	ο	
delta	δ	Δ	pi	π	Π
epsilon	ε		rhô	ρ	
dzéta	ζ		sigma	σ	Σ
êta	η		tau	τ	
thêta	θ	Θ	upsilon	υ	
iota	ι		phi	φ	Φ
kappa	κ		chi (khi)	χ	
lambda	λ	Λ	psi	ψ	Ψ
mu	μ		oméga	ω	Ω

ANNEXE 4 - ENERGIES DE LIAISON

TABEAU A6 - ENTHALPIES STANDARD DE LIAISON

Liaison	Molécule	$-E_{\ell}$ (kJ.mol ⁻¹)
B – F	BF	757
Br – Br	Br ₂	192,8
C – C	moyenne	346
	C ₂ H ₆	376
	CH ₃ – CH ₂ CCH	318
	CH ₃ – CH ₂ CCH ₃ CH ₂	301,2
	CH ₃ – t-C ₄ H ₉	425,9
	CH ₃ – C ₆ H ₅	317,1
	C ₂ H ₅ – CH ₂ C ₆ H ₅	294,1
	CH ₃ – CN	509,6
C = C	moyenne	615
	C ₂ H ₄	733
	CF ₂ =CF ₂	319,2
C ≡ C	moyenne	835
	C ₂ H ₂	965
C – Cl	CCl ₄	305,9
	Cl – CF ₃	362
	Cl – CH ₂ C ₆ H ₅	303
	Cl – CN	422
	Cl – CH ₃	349
C – F	F – CF ₃	545
	F – CH ₃	472
C – O	moyenne	368
	HO – C ₂ H ₅	395
C = O	moyenne	728
	aldéhydes, cétones	750
	HCHO	686
	CO ₂	532,2
C ≡ O	CO	1076,5

Liaison	Molécule	$-E_l$ (kJ.mol ⁻¹)
C – N	amines	292
	CH ₃ CH ₂ – NH ₂	278,2
	C ₆ H ₅ CH ₂ – NH ₂	297,5
C = N	moyenne	615
	CH ₂ = N ₂	< 175
C ≡ N	moyenne	887
	HCN	861,9
C – S	moyenne	276
	C ₆ H ₅ – SH	361,9
	C ₆ H ₅ CH ₂ – SCH ₃	256,9
C = S	CS ₂	552,3
Cl – Cl	Cl ₂	242,6
F – F	F ₂	158,8
H – C	moyenne	413
	H – CH ₃	438,5
	H – C ₂ H ₅	422,8
	H – CH ₂ CH = CH ₂	361,1
	H – C ≡ CH	556,1
	H – C ≡ N	518,0
	H – C ₆ H ₅	464
	H – CCl ₃	392,5
	H – CHCl ₂	411,7
	H – CH ₂ Cl	421,7
	H – CF ₃	446,4
H – Br	HBr	366,4
H – Cl	HCl	431,6
H – F	HF	569,9
H – H	H ₂	436,0
H – I	HI	298,4
H – N	moyenne	389
	NH ₃	449,4
H – O	H ₂ O	498
	H – OOH	369,0
	C ₆ H ₅ O – H	361,9
	alcools	435
	C ₂ H ₅ COO – H	445,2

Liaison	Molécule	$-E_\ell$ (kJ.mol ⁻¹)
H – S	moyenne	343
	H ₂ S	381,6
	H – SC ₆ H ₅	348,5
N – N	moyenne	163
	NH ₂ – NH ₂	275,3
	O ₂ N – NO ₂	56,9
N = N	moyenne	410
N ≡ N	N ₂	945
N – O	O – NO	305
	O – N ₂	167
N = O	NO	607
O = O	O ₂	498,4
O – O	O ₃	300
	peroxydes	157
	HO – OH	213
	C ₃ H ₇ O – OC ₃ H ₇	155,2
O – S	moyenne	522
	SO ₂	532
	SO ₃	473
P – Cl	PCl ₃	322
S = S	S ₂	425,3

ANNEXE 5

DONNÉES THERMODYNAMIQUES DE QUELQUES COMPOSÉS, ÉLÉMENTS ET IONS

TABLEAU A7

ENTHALPIES, ENTHALPIES LIBRES STANDARD DE FORMATION, ENTROPIES MOLAIRES STANDARD ET CAPACITÉS CALORIFIQUES MOLAIRES STANDARD

Composé	$\Delta_r H^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_r G^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Aluminium				
Al (s)	0,0	28,3	0,0	24,4
Al ³⁺ _{aq}	- 538,4	- 325	- 481,2	
Al ₂ O ₃ (s) [α]	- 1675,7	50,9	- 1582,3	79,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	- 3440,8	239,3	- 3100,1	259,4
Antimoine				
Sb (s)	0,0	45,7	0,0	25,2
Argent				
Ag (s)	0,0	42,6	0,0	25,4
Ag ⁺ _{aq}	105,8	73,4	77,1	
Ag ₂ S (s) [orthorhombique]	- 32,6	144,0	- 40,7	76,5
AgCl (s)	- 127,0	96,3	- 109,8	50,8
AgIO ₃ (s)	- 171,1	149,4	- 93,7	102,9
Ag ₂ CrO ₄ (s)	- 731,7	217,6	- 641,8	142,3
AgNO ₃ (s)	- 124,4	140,9	- 33,4	93,1
Argon				
Ar (g)	0,0	154,8	0,0	20,8
Arsenic				
As (s) [α]	0,0	35,1	0,0	24,6
AsH ₃ (g)	66,4	222,8	68,9	38,1

Composé	$\Delta_r H^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_r G^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Azote				
N ₂ (g)	0,0	191,6	0,0	29,1
NH ₃ (g)	- 45,9	192,8	- 16,4	35,1
NH ₃ aq	- 80,3	111,3	- 26,6	
NO ₃ ⁻ aq	- 206,8	146,7	- 108,7	
NH ₄ ⁺ aq	- 133,2	111,2	- 79,4	79,9
N ₂ H ₄ (ℓ)	50,6	121,2	149,3	98,9
NO ₂ (g)	33,2	240,1	51,3	37,2
N ₂ O (g)	82,1	219,9	104,2	38,5
N ₂ O ₄ (g)	9,2	304,3	97,9	77,3
HNO ₃ aq	- 207,4	146,4	- 111,3	- 86,6
HNO ₃ (ℓ)	- 174,1	155,6	- 80,7	109,9
NH ₄ NO ₃ (s)	- 365,6	151,1	- 183,9	139,3
NH ₄ Cl (s)	- 314,4	94,6	- 202,9	84,1
(NH ₄) ₂ SO ₄ (s)	- 1180,9	220,1	- 901,7	187,5
Baryum				
Ba (s)	0,0	62,8	0,0	28,1
Ba ²⁺ aq	- 538,6	12,6	- 560,8	
BaCl ₂ (s)	- 858,6	123,7	- 810,4	75,1
BaBr ₂ (s)	- 757,3	146,0	- 736,8	
Ba (NO ₃) ₂ (s)	- 992,1	213,8	- 796,6	151,4
BaSO ₄ (s)	- 1473,2	132,2	- 1362,2	101,8
BaCrO ₄ (s)	- 1428,0			
Béryllium				
Be (s)	0,0	9,5	0,0	16,4
BeCl ₂ (s)	- 490,4	82,7	- 445,6	64,8
Bismuth				
Bi (s)	0,0	56,7	0,0	25,5
BiCl ₃ (s)	- 379,1	177,0	- 315,0	105,0
Bore				
B (s)	0,0	5,9	0,0	11,1

Composé	$\Delta_f H^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_f G^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Bore				
B ₂ (g)	830,5	201,9	774,0	774,0
BCl ₃ (ℓ)	- 427,2	206,3	- 387,4	106,7
BF ₄ Na (s)	- 1844,7	145,3	- 1750,1	120,3
H ₃ BO ₃ (s)	- 1094,3	88,8	- 968,9	81,4
Brome				
Br (g)	111,9	175,0	82,4	20,8
Br ⁻ _{aq}	- 121,4	82,5	- 104,0	
Br ₂ (ℓ)	0,0	152,2	0,0	75,7
HBr (g)	- 36,3	198,7	- 53,4	29,1
HBr _{aq}	- 121,5	82,4	- 104,0	- 141,8
Cadmium				
Cd (s) [γ]	0,0	51,8	0,0	26,0
Cd ²⁺ _{aq}	- 75,9	- 72,8	- 77,6	
Cd (OH) ₂ (s)	- 560,7	96,0	- 473,6	
CdSO ₄ (s)	- 933,3	123,0	- 822,7	99,6
Calcium				
Ca (s)	0,0	41,6	0,0	25,9
Ca ²⁺ _{aq}	- 543,0	- 56,2	- 553,6	
Ca(OH) ₂ (s)	- 985,2	83,4	- 897,5	87,5
CaC ₂ (s)	- 59,8	70,0	- 64,9	62,7
CaCO ₃ (s) [calcite]	- 1207,6	91,7	- 1129,1	83,5
Ca(NO ₃) ₂ (s)	- 938,2	193,2	- 742,8	149,4
CaSO ₄ (s)	- 1434,5	106,5	- 1322,0	99,7
Carbone				
C(graphite)	0,0	5,7	0,0	8,5
C(diamant)	1,9	2,4	2,9	6,1
C (g)	716,7	158,1	671,3	20,8
CH ₄ (g)	- 74,4	186,3	- 50,3	35,3
C ₂ H ₂ (g)	228,2	200,9	210,7	43,9
C ₂ H ₄ (g)	52,5	219,6	68,4	43,6

Composé	$\Delta_f H^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_f G^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Carbone				
C ₂ H ₆ (g)	- 83,8	229,6	- 31,9	52,6
(C ₂ H ₅) ₂ O (ℓ)	- 279,3	172,4		175,6
C ₆ H ₆ (ℓ)	49,0			136,3
C ₆ H ₅ CH ₃ (ℓ)	12,4			157,3
C ₆ H ₅ OH (s)	- 165,1	144,0		127,4
C ₆ H ₅ NH ₂ (g)	87,5	370,9	- 7,0	107,9
C ₆ H ₅ NH ₂ (ℓ)	31,3			191,9
C ₆ H ₅ COOH (s)	- 385,2	167,6		146,8
C ₆ H ₁₂ (g)	- 123,4			
C ₆ H ₁₂ (ℓ)	- 156,4			154,9
CH ₃ CHO (ℓ)	- 191,8	160,2	- 127,6	89,0
CH ₃ OH (g)	- 201,5	239,8	- 162,6	43,9
CH ₃ OH (ℓ)	- 239,1	126,8	- 166,6	81,1
C ₂ H ₅ OH (ℓ)	- 277,7	160,7	- 174,8	112,3
C ₂ H ₅ CH ₂ OH (ℓ) [propan-1-ol (ℓ)]	- 302,6	193,6		143,9
CO (g)	- 110,5	197,7	- 137,2	29,1
CO ₂ (g)	- 393,5	213,8	- 394,4	37,1
CO ₂ aq	- 413,8	117,5	- 386,0	
H ₂ CO ₃ aq	- 699,6	187,4	- 623,2	
HCO ₃ ⁻ aq	- 692,0	91,2	- 586,8	
CO ₃ ²⁻ aq	- 677,1	- 56,9	- 527,8	
HCOOH (ℓ)	- 424,7	129,0	- 361,4	99,0
CH ₃ NO ₂ (ℓ)	- 113,1	171,8	- 14,4	106,6
HCN (ℓ)	108,9	112,8	125,0	77,6
HCN (g)	135,1	201,8	124,7	35,9
CF ₄ (g)	- 933,6	261,6		61,1
C ₂ F ₄ (g)	- 658,9	300,1		80,5
CCl ₄ (ℓ)	- 128,2			130,7
CCl ₃ F (ℓ)	- 301,3	225,4	- 368,4	121,6
CH ₂ Cl ₂ (ℓ)	- 124,1	177,8		101,2
CHCl ₃ (ℓ)	- 134,5	201,7	- 73,7	114,2

Composé	$\Delta_r H^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_r G^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Carbone				
CHCl ₃ (g)	- 103,1	295,7	6,0	65,7
CH ₃ Cl (g)	- 81,9	234,6		40,8
CHBr ₃ (ℓ)	- 28,5	220,9	- 5,0	130,7
CH ₃ COOH (ℓ)	- 484,5	159,8	- 389,9	123,3
(COOH) ₂ (s)	- 821,7	109,8		91,0
CH ₃ NH ₂ (ℓ)	- 47,3	150,2	35,7	102,1
CH ₃ NH ₂ (g)	- 22,5	242,9	32,7	50,1
CH ₃ SH (ℓ)	- 46,4	169,2	- 7,7	90,5
CH ₃ CN (ℓ)	31,4	149,6	77,2	91,4
(CH ₃) ₂ SO (ℓ)	- 204,2	188,3	- 99,9	153,0
(CH ₃) ₂ CO (ℓ)	- 248,1	199,8		126,3
Glycine (s)	- 528,5			
L-Alanine (s)	- 604,0			
L-Cystéine (s)	- 515,5			
C ₄ H ₄ O (ℓ) [furanne]	- 62,3	177,0		115,3
C ₄ H ₄ S (ℓ) [thiophène]	80,2	181,2		123,8
C ₄ H ₅ N (ℓ) [pyrrole]	63,1	156,4		127,7
C ₅ H ₅ N (ℓ) [pyridine]	100,2			132,7
C ₅ H ₁₁ N (ℓ) [pipéridine]	- 86,4	210,0		179,9
C ₇ H ₆ O ₃ (s) [acide salicylique]	- 589,9			
Cérium				
Ce (s)	0,0	72,0	0,0	26,9
CeCl ₃ (s)	- 1053,5	151,0	- 977,8	87,4
Chlore				
Cl (g)	121,3	165,2	105,3	21,8
Cl ₂ (g)	0,0	223,1	0,0	33,9
Cl ⁻ _{aq}	- 167,1	56,6	- 131,2	- 136,5
HCl (g)	- 92,3	186,9	- 95,3	29,1
HCl _{aq}	- 167,1	56,6	- 131,2	
Chrome				
Cr (s)	0,0	23,8	0,0	23,4

Composé	$\Delta_f H^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_f G^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Chrome				
Cr ₂ O ₃ (s)	- 1139,7	81,2	- 1058,1	118,7
Cr ³⁺ _{aq}	- 232,0			
CrO ₄ ²⁻ _{aq}	- 881,5	50,2	- 728,2	
Cr ₂ O ₇ ²⁻ _{aq}	- 1491,0	262,0	- 1301,8	
Cobalt				
Co (s) [hexagonal]	0,0	30,0	0,0	24,8
Co ²⁺ _{aq}	- 59,4	- 110,0	- 53,6	
Co (OH) ₂ (s)	- 539,7	79,0	- 454,3	
Co (NO ₃) ₂ (s)	- 420,5	192,0	- 230,5	
Cuivre				
Cu (s)	0,0	33,2	0,0	24,4
Cu ⁺ _{aq}	71,7	40,6	50,0	
Cu ²⁺ _{aq}	64,9	- 99,6	65,5	
CuO (s)	- 157,3	42,6	- 129,7	42,3
CuCl ₂ (s)	- 220,1	108,1	- 175,7	71,9
CuSO ₄ (s)	- 771,4	109,2	- 662,2	
CuSO ₄ 5 H ₂ O (s)	- 2279,6	300,4	- 1880,0	280,0
Cu (NO ₃) ₂ (s)	- 302,9			
Etain				
Sn (s) [blanc]	0,0	51,2	0,0	27,0
Sn ²⁺ _{aq}	- 8,9	- 16,7	- 27,2	
SnCl ₄ (ℓ)	- 511,3	258,6	- 440,1	165,3
Fer				
Fe (s) [α]	0,0	27,3	0,0	25,1
Fe ²⁺ _{aq}	- 89,1	- 137,7	- 78,9	
Fe ³⁺ _{aq}	- 48,5	- 315,9	- 4,7	
Fe ₂ O ₃ (s)	- 824,2	87,4	- 742,2	103,9
Fe ₃ O ₄ (s)	- 1118,4	146,4	- 1015,4	143,4
Fe (OH) ₂ (s)	- 569,0	88,0	- 486,6	
Fe (OH) ₃ (s)	- 823,0	106,7	- 696,6	

Composé	$\Delta_f H^0_{298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_f G^0_{298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Fer				
FeCl ₃ (s)	- 399,5	142,3	- 334,0	96,7
FeSO ₄ (s)	- 928,4	107,5	- 820,9	100,6
FeS (s)	- 100,0	60,3	- 100,4	50,5
K ₃ [Fe(CN) ₆] (s)	- 173,2			
K ₄ [Fe(CN) ₆] (s)	- 523,4			
Fluor				
F (g)	79,4	158,8	62,3	22,7
F ⁻ _{aq}	- 335,3	- 13,8	- 278,8	
F ₂ (g)	0,0	202,8	0,0	31,3
HF (g)	- 273,3	173,8	- 275,4	29,1
Hélium				
He (g)	0,0	126,2	0,0	20,8
Hydrogène				
H (g)	218,0	114,7	203,3	20,8
H ₂ (g)	0,0	130,7	0,0	28,8
H ⁺ _{aq}	0,0	0,0	0,0	
Iode				
I (g)	106,8	180,8	70,2	20,8
I ⁻ _{aq}	- 56,8	106,4		
I ³⁻ _{aq}	- 51,5	239,3	- 51,5	
IO ₃ ⁻ _{aq}	- 221,3	118,4	- 128,0	
I ₂ (s) [rhombique]	0,0	116,1	0,0	54,4
HI (g)	26,5	206,6	1,7	29,2
Lithium				
Li (s)	0,0	29,1	0,0	24,8
Li ⁺ _{aq}	- 278,5	12,2		
LiOH (s)	- 484,9	42,8	- 439,0	49,7
LiAlH ₄ (s)	- 116,3	78,7	- 44,7	83,2
Magnésium				
Mg (s)	0,0	32,7	0,0	24,9

Composé	$\Delta_f H^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_f G^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Magnésium				
Mg ²⁺ aq	- 467,0	- 137,0		
MgO (s)	- 601,6	27,0	- 569,3	37,2
Mg (OH) ₂ (s)	- 924,5	63,2	- 833,5	77,0
MgCl ₂ (s)	- 641,3	89,6	- 591,8	71,4
Mg (NO ₃) ₂ (s)	- 790,7	164,0	- 589,4	141,9
MgSO ₄ (s)	- 1284,9	91,6	- 1170,6	96,5
Manganèse				
Mn (s) [α]	0,0	32,0	0,0	26,3
Mn ²⁺ aq	220,8	- 73,7	228,2	50,2
MnO ₄ ⁻ aq	- 541,6	191,3	447,5	
KMnO ₄ (s)	- 837,2	171,7	- 736,6	117,6
MnO ₂ (s)	- 520,0	53,1	- 465,1	54,1
Mn ₂ O ₃ (s)	- 959,0	110,5	- 881,1	107,7
Mercure				
Hg (ℓ)	0,0	75,9	0,0	28,0
Hg ²⁺ aq	170,2	- 36,2		
Hg ₂ ²⁺ aq	166,9	65,7		
HgCl ₂ (s)	- 224,3	146,0	- 178,6	
Hg ₂ Cl ₂ (s)	- 265,4	191,6	- 210,7	
HgS (s) [rouge]	- 58,2	82,4	- 50,6	48,4
Néon				
Ne (g)	0,0	146,3	0,0	20,8
Nickel				
Ni (s)	0,0	29,9	0,0	26,1
Ni ²⁺	- 54,0	- 128,9	- 45,6	
NiSO ₄ (s)	- 872,9	92,0	- 759,7	138,0
[Ni (NH ₃) ₆] ²⁺ aq	- 630,1	394,6	- 256,1	
Oxygène				
O (g)	249,2	161,1	231,7	21,9
O ₂ (g)	0,0	205,2	0,0	29,4

Composé	$\Delta_r H^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_r G^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Oxygène				
O ₃ (g)	142,7	238,9	163,2	39,2
OH ⁻ _{aq}	- 230,0	- 10,9	- 157,2	
H ₂ O (s)	- 292,8	44,6	- 236,6	37,5
H ₂ O (ℓ)	- 285,8	70,0	- 237,1	75,3
H ₂ O (g)	- 241,8	188,8	- 228,6	33,6
H ₂ O ₂ (ℓ)	- 187,8	109,6	- 120,4	89,1
H ₂ O ₂ (g)	- 136,3	232,7	- 105,6	43,1
Phosphore				
P (s) [blanc]	0,0	41,1	0,0	23,8
P (s) [rouge]	- 17,6	22,8	- 12,1	21,2
PO ₄ ³⁻ _{aq}	- 1280,4	- 221,8	- 1021,3	
HPO ₄ ²⁻ _{aq}	- 1295,0	- 33,5	- 1092,1	
H ₂ PO ₄ ⁻ _{aq}	- 1299,2	90,4	- 1133,2	
H ₃ PO ₄ _{aq}	- 1288,3	158,2	- 1142,6	
PCl ₃ (g)	- 287,0	311,8	- 267,8	71,8
PCl ₅ (g)	- 374,9	364,6	- 305,0	112,8
Plomb				
Pb (s)	0,0	64,8	0,0	26,4
Pb ²⁺ _{aq}	0,9	18,5	- 24,4	
PbSO ₄ (s)	- 920,0	148,5	- 813,0	103,2
Potassium				
K (s)	0,0	64,7	0,0	29,6
K ⁺ _{aq}	- 252,1	101,2		
KOH (s)	- 424,8	78,9	- 379,1	64,9
KCl (s)	- 436,5	82,6	- 408,5	51,3
KBr (s)	- 392,2	96,4	- 379,2	53,8
KCN (s)	- 113,0	128,5	- 101,9	66,3
KSCN (s)	- 202,0	124,3	- 178,3	88,5
K ₂ CO ₃ (s)	- 1151,0	155,5	- 1063,5	114,4
KNO ₃ (s)	- 494,6	133,1	- 394,9	96,4
KMnO ₄ (s)	- 837,2	171,7	- 737,6	117,6

Composé	$\Delta_f H^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_f G^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Potassium				
K ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	- 2033,0			
Sélénium				
Se (s) [noir]	0,0	42,4	0,0	25,4
Silicium				
Si (s)	0,0	18,8	0,0	20,0
SiO ₂ (s) [quartz α]	- 910,7	41,5	- 856,3	44,4
H ₂ SiO ₃ (s)	- 1188,7	134,0	- 1092,4	
SiF ₄ (g)	- 1615,0	282,8	1572,8	73,6
SiCl ₄ (ℓ)	- 687,0	239,7	- 619,8	145,3
Sodium				
Na (s)	0,0	51,3	0,0	28,2
Na ⁺ _{aq}	- 240,3	58,4	- 261,9	
NaOH (s)	- 425,6	64,5	- 379,5	59,5
NaCl (s)	- 411,2	72,1	- 384,1	50,5
Na ₂ CO ₃ (s)	- 1130,7	135,0	- 1044,4	112,3
NaHCO ₃ (s)	- 950,8	101,7	- 851,0	87,6
Na ₂ HPO ₄ (s)	- 1748,1	150,5	- 1608,2	135,3
Na ₂ SO ₄ (s)	- 1387,1	149,6	- 1270,2	128,2
Soufre				
S (s) [rhombique]	0,0	32,1	0,0	22,6
S ₂ ⁻ _{aq}	33,0	- 14,6	85,8	
SO ₄ ²⁻ _{aq}	- 909,3	18,5		
HS ⁻ _{aq}	- 17,6	62,8	- 12,1	
H ₂ S (g)	- 20,6	205,8	- 33,4	34,2
SO ₂ (g)	- 296,8	248,2	- 300,1	39,9
SO ₃ (g)	- 395,7	256,8	- 371,1	50,7
H ₂ SO ₄ (ℓ)	- 814,0	156,9	- 690,1	138,9
Strontium				
Sr (s)	0,0	52,3	0,0	26,4
Sr ²⁺ _{aq}	545,7	- 39,3	- 557,5	

Composé	$\Delta_r H^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	S^0_{298} J. K ⁻¹ . mol ⁻¹	$\Delta_r G^0_{f,298}$ kJ. mol ⁻¹	$C^0_{p,298}$ J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
Tellurium				
Te (s)	0,0	49,7	0,0	25,7
Uranium				
U (s)	0,0	50,2	0,0	27,7
UF ₆ (g)	- 2147,4	377,9	- 2063,7	129,6
Xénon				
Xe (g)	0,0	169,7	0,0	20,8
XeF ₄ (s)	- 261,5			
Zinc				
Zn (s)	0,0	41,6	0,0	25,4
Zn ²⁺ _{aq}	- 153,4	- 109,8	- 147,1	
Zn(OH) ₂ (s)	- 641,9	81,2	- 553,5	
ZnCl ₂ (s)	- 415,1	111,5	- 369,4	71,3
ZnSO ₄ (s)	- 982,8	110,5	- 871,5	99,2

**TABLEAU A8 - ENTHALPIES DE FUSION ET ENTHALPIES DE VAPORISATION
DE QUELQUES COMPOSÉS**

Composé	T_{fus} °C	$\Delta_r H_{\text{fus}}$ kJ. mol ⁻¹	T_{vap} °C	$\Delta_r H_{\text{vap}}$ kJ. mol ⁻¹	$\Delta_r H_{\text{vap},298}$ kJ. mol ⁻¹
Ag	961,8	11,3			
AgBr	432,0	9,1	1502,0	198,0	
AgCl	455,0	13,2	1547,0	199,0	
Al	660,3	10,7	2519,0	294,0	
BaSO ₄	1350,0	40,6			
Br ₂	- 7,2	10,6	58,8	30,0	30,9
CaCl ₂	772,0	28,5			
Cl ₂	- 101,5	6,4	- 34,0	20,4	17,6
Cr	1907,0	21,0			
Cu	1084,6	13,3			
Fe	1538,0	13,8			
Fe ₃ O ₄	1597,0	138,0			
H ₂	- 259,3	0,1	- 252,9	0,9	
H ₂ O	0,0	6,0	100,0	40,6	44,0
H ₂ O ₂	- 0,4	12,5	150,2		51,6
H ₂ SO ₄	10,3	10,7			
Hg	- 38,8	2,3	356,7	59,1	
HgBr ₂	236,0	17,9	322,0	58,9	
Mg	650,0	8,5			
MgBr ₂	711,0	39,3			
N ₂	- 210,0	0,7	- 195,6	5,6	
NH ₃	- 77,7	5,7	- 33,3	23,3	19,9
Na	97,7	2,6			
O ₂	- 218,8	0,4	- 182,9	6,8	

Composé	T_{fus} °C	$\Delta_r H_{\text{fus}}$ kJ. mol ⁻¹	T_{vap} °C	$\Delta_r H_{\text{vap}}$ kJ. mol ⁻¹	$\Delta_r H_{\text{vap},298}$ kJ. mol ⁻¹
S	111,5	1,7	444,6	45,0	
SO ₂			- 10,0	24,9	22,9
SO ₃	16,8	8,6	45,0	40,7	43,1
C	4492,0	117,0			
CCl ₄	- 23,0	3,3	76,8	29,8	32,4
CO	- 205,0	0,8	- 191,5	6,0	
CO ₂	- 56,6	9,0			
CH ₃ OH	- 97,7	3,2	64,6	35,2	37,4
CH ₃ NH ₂	- 93,4	6,1	- 6,3	25,6	23,4
CH ₃ COOH	16,6	11,5	117,9	23,7	23,4
C ₂ H ₆	- 182,8	2,9	- 88,6	14,7	5,2
C ₂ H ₅ OH	- 114,1	5,0	78,3	38,6	42,3
CH ₃ OCH ₃	- 94,8	5,7	56,0	29,1	31,0
C ₃ H ₇ OH [propan-1-ol]	- 126,1	5,2	97,2	41,4	47,4
C ₄ H ₄ NH [pyrrole]	- 23,4	7,9	129,8	38,7	45,1
C ₅ H ₅ N [pyridine]	- 41,7	8,3	115,2	35,1	40,2
C ₅ H ₁₁ N [pipéridine]	- 11,0	14,8	106,2		39,3
C ₆ H ₆	5,5	9,9	80,1	30,7	33,8
C ₆ H ₅ NH ₂ [aniline]	- 6,0	10,6	184,2	42,4	55,8
C ₆ H ₅ COOH	122,4	18,1			
C ₆ H ₅ CH ₃ [toluène]	- 95,0	6,8	110,6	33,2	33,0

INDEX ALPHABÉTIQUE

A

activité **147**, 156, 167
adiabatique 15
affinité électronique 90
amorceur 195
ammoniac (synthèse de l') 188, 204, 207
avancement
 de réaction **25**, 22, 151, 165
 unité **25**

B

Baekeland 196
Boltzmann (relation de) 106, 115
Born-Haber (cycle de) 89

C

calorimètre de Bertholet 68
calorimétrie 94
capacité calorifique
 à pression constante **44**, 113
 à volume constant **44**, 113
 molaire à pression constante **44**, 74, 120, 235
 molaire à volume constant **44**, 74
 molaire standard 77
chaleur **42**, 48, 54
chaleur latente
 de changement d'état **44**, 78, 121
 de fusion 44, 116
 de sublimation 44, 90
 de vaporisation 44, 116
chaleur massique
 à pression constante 43
 à volume constant 43
chaleur de réaction **57**, 58, 59, 67, 69, 91
changement d'état **42**, 114, 116

Clausius 107

coefficient

d'activité **147**, 148, 150

de dissociation 27

d'ionisation 28

stœchiométrique **24**, 25, 61, 72, 79

compression isotherme d'un gaz 45, **47**

conservation de l'énergie **39**, 41

constante

de Boltzmann 106, 115, 219

d'équilibre thermodynamique **166**, 168, 169, 171

d'équilibre thermodynamique standard 168

d'équilibre relative aux concentrations 170, 207

d'équilibre relative aux pressions partielles 169, 204

constituants indépendants 175

convention du banquier 15

conversion masse-énergie 41

convertisseur d'énergie **39**, 40

création d'entropie 108, **111**

critère d'évolution spontanée 107, 111, **127**, **129**, 144, 164

cycle

de Born-Haber 89

thermochimique **69**, 77, 92

thermodynamique 50

D

Debye (loi de) 117

Debye-Hückel (loi de) 148

degré

de dissociation (voir coefficient de dissociation) 27

d'ionisation (voir coefficient d'ionisation) 28

de polymérisation 202

désordre 104, **105**, 107, 165

déplacement d'équilibre 174, **176**, 177, 181, 182

deuxième principe de la thermodynamique **107**, 110

diagramme de Hess **69**, 92

différentielle totale exacte 19

E

écriture algébrique d'une réaction **24**

énergie 13, **39**, 104

de dissociation de liaison **82**

- de liaison covalente **81**, 84, 87, 95, **222**
- de résonance **88**, 89
- d'ionisation 90
- fossile 195
- interne **48**, 55, 59, 62
- libre 126, **127**
- mécanique 21, 40, **45**
- thermique 21, 40, **42**, 48, 143
- réticulaire **89**, 97
- enthalpie **52**
 - de formation **64**
 - de réaction 35, **59**, 69, 134
 - libre 127, **129**
 - libre de réaction **134**, 151, 155
 - libre molaire 140, **145**
 - libre standard **133**
 - libre standard de formation **139**, 140, 235
 - libre standard de réaction **137**, 139, 152
 - molaire 59
 - molaire standard 65
 - standard de formation **65**, 71, 235
 - standard de réaction 35, 61, **76**
- entropie **103**, 105, 106, **107**
 - de réaction **119**, 134
 - molaire absolue **116**
 - molaire standard **117**, 119, 235
 - molaire standard absolue 117
 - standard de réaction **119**, 120, 124
- équation
 - de réaction **23**, 73
 - d'état 16
- équilibre
 - chimique **160**, 162, 164
 - chimique hétérogène 163
 - chimique hétérogène ionique 163
 - chimique homogène 163
 - physique 164
 - thermodynamique **159**, 165
- état
 - d'équilibre thermodynamique 162
 - final **14**, 23, 48, 104
 - hypothétique **20**

- idéalisé **20**
- initial **14**, 23, 48, 104
- macroscopique 13, 106
- microscopique 13, 106
- standard **19**, 65, 133
- standard de référence **20**, 65, 66
- évolution
 - non spontanée **103**
 - spontanée **103**, 129, 132, 153, 165
- expansion isotherme
 - réversible 46
 - irréversible 47
- expérience de Joule 50

F

- facteur d'équilibre **174**, 181
- fonction
 - d'état **18**, 42, 53, 107
 - de Gibbs 129
 - de Helmholtz 128
- force motrice de la réaction **164**
- formule de Mayer 76
- fraction molaire 29
- fugacité 148

G

- Gibbs (fonction de) **129**
 - (variables de) **17**, 30, 33
- Gibbs-Duhem (relation de) 146
- Gibbs-Helmholtz (relation de) 143
- grandeur
 - extensive 29, 144
 - intensive 33
 - de réaction **32**, 37
 - de réaction standard **34**
 - extensive réduite 16
 - molaire 16, **29**
 - molaire partielle **30**
 - molaire standard 66, 119, 225
- Guldberg et Waage (loi de) 167, 174

H

Haber 188

Helmholtz (fonction de) 128

Hess (loi de) 69, 89, 92

J

Joule (expérience de) 50

K

Kirchoff (loi de) 76

L

Le Chatelier (loi de) 177

liaison chimique 23, 87, 89

loi

de Debye 117

de Debye-Hückel 148

de Guldberg et Waage 167, 174

de Hess 69, 71, 72, 85

de Joule 50, 109

de Le Châtelier 177

des équilibres 167

de modération 177

isobare de Kirchoff 78, 92

isobare de Van't Hoff 178

isochore de Kirchoff 78

isochore de Van't Hoff 179

M

Mayer (relation de) 76

milieu extérieur 14

molalité 18

molarité 18

monomère 195

motif de répétition 195

O

opérateur de Lewis 32

Ostwald 191

P

- paramètre d'état (voir variable d'état) **15**
- phase **163**
- polymère **195**
 - d'addition **196**
 - de condensation **201**
- polymérisation
 - en chaîne cationique **199**
 - radicalaire **196**
- potentiel
 - chimique **144, 146, 155**
 - chimique de référence **147**
 - chimique standard **147, 149**
- premier principe de la thermodynamique **39, 41**
- pression
 - de référence **19**
 - d'explosion **99**
 - partielle **18**
 - standard de référence **20**
- principe **39**
- procédé contact **190**
- produit
 - de réaction **23**
 - mixte **167**

Q

- quotient des activités **167, 171**

R

- réactif **23**
- réaction
 - athermique **60**
 - chimique **23**
 - complète **159**
 - d'estérification **161, 162**
 - d'inflammation monobare **79**
 - d'intérêt économique **186**
 - endothermique **60**
 - exothermique **60, 82**
 - incomplète **159, 161**
 - renversable **160, 161**
 - standard **28, 65**

totale 159
relation
 de Boltzmann 115
 de Gibbs-Duhem 146
 de Gibbs-Helmholtz 143
 entre C_p et C_v 76
 entre Q_p et Q_v 61
 entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$ 71
rendement 28
rupture d'équilibre 176

S

système 14, 16, 45, 48, 112,
 adiabatique 15, 79
 chimique 23, 57, 162, 171
 fermé 14, 143
 idéalisé 29, 33, 59
 isolé 15, 41, 107, 112
 ouvert 14, 143

T

taux de conversion 27
température
 de changement d'état 78, 121
 d'équilibre 42
 d'explosion 80
 de flamme 79, 80, 99
 d'inversion 173
thermochimie 57
théorème de Gibbs 175
transformation
 adiabatique 21, 48, 51
 chimique 23
 cyclique 50
 d'énergie 40, 41
 de matière 40, 41
 isobare 21, 52
 isochore 21, 48, 52
 isotherme 21
 irréversible 22, 107, 110
 monotherme 21, 60
 non spontanée 104, 105, 135

quasi statique 28
réversible 21, 51, 108, 109
spontanée 104, 105, 128, 130, 135
thermomécanique 20, 50

travail

des forces de pression 45, 128
mécanique 45, 54, 130
non utilisable 131
réversible 46, 47
irréversible 47, 110
utile (utilisable) 128, 130

troisième principe de la thermodynamique 115, 116

U

univers 14, 41

V

Van't Hoff (loi de) 177

variable

chimique 17
de de Donder 25
de Gibbs 17, 30, 33
d'état 15, 36, 147
extensive 16, 25
intensive 16

variables indépendantes 174

variance 174, 189

volume de réaction 63

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE.....	5
AVANT-PROPOS.....	7
PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS.....	9
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE.....	13
1.1 Introduction	13
1.2 Le système.....	14
1.2.1 Définition générale d'un système.....	14
1.2.2 Convention de signe.....	15
1.3 Les variables d'état.....	15
1.3.1 Variables extensives, intensives	16
1.3.2 Les variables de Gibbs.....	17
1.3.3 Fonction d'état	18
1.3.4 État standard d'un corps pur.....	19
1.3.5 État standard de référence d'une substance	20
1.4 Transformation thermomécanique	20
1.4.1 Transformation réversible	21
1.4.2 Transformation irréversible.....	22
1.5 Transformation chimique	23
1.5.1 Système chimique.....	23
1.5.2 Les variables d'avancement de réaction	25
1.5.2.1 Avancement de réaction : variable de de Donder	25
1.5.2.2 Taux de conversion τ d'un réactif.....	27
1.5.2.3 Degré (ou coefficient) de dissociation α d'un réactif.....	27
1.5.2.3 Rendement r d'un produit.....	28
1.5.3 Réaction standard	28
1.6 Grandeur molaire	29
1.6.1 Définition.....	29
1.6.2 Grandeurs molaires partielles.....	30
1.7 Grandeur de réaction.....	32
1.7.1 Définition.....	32
1.7.2 Interprétation d'une grandeur de réaction.....	33
1.7.2.1 Cas général.....	33
1.7.2.2 Grandeurs de réaction standard.....	34

Exercices	36
Unités	36
Variables d'état	36
Grandeurs de réaction.....	37
Éléments de réponse	38
 CHAPITRE 2 - PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE -	
ÉNERGIE INTERNE ET ENTHALPIE -	
APPLICATION AUX TRANSFORMATIONS THERMOMÉCANIQUES	39
2.1 Conservation de l'énergie	39
2.2 Énoncé du premier principe de la thermodynamique	41
2.3 Échanges d'énergie entre le système et l'extérieur	42
2.3.1 Énergie thermique ou chaleur, Q	42
2.3.1.1 Transformation avec changement de température.....	43
2.3.1.2 Chaleur de changement d'état	44
2.3.2 Énergie mécanique ou travail, W	45
2.3.2.1 Définition.....	45
2.3.2.2 Calcul du travail pour une transformation isotherme	46
2.4 Énergie interne	48
2.4.1 Signification physique de l'énergie interne U	49
2.4.2 Énergie interne d'un gaz parfait	49
2.5 Application du premier principe aux transformations thermomécaniques	50
2.5.1 Transformation cyclique.....	50
2.5.2 Transformation adiabatique.....	51
2.5.3 Transformation à volume constant.....	52
2.5.4 Transformation à pression constante : l'enthalpie, fonction d'état.....	52
Exercices	54
Gaz parfaits	54
Chaleur / Travail mécanique	54
Énergie interne U , Enthalpie H	55
Éléments de réponse	56
 CHAPITRE 3 - PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE -	
THERMOCIMIE - APPLICATION AUX RÉACTIONS CHIMIQUES	
3.1 Chaleur de réaction	57
3.1.1 Chaleur de réaction à pression constante Q_p	58
3.1.2 Chaleur de réaction à volume constant Q_v	59
3.1.3 Règles et conventions concernant les chaleurs de réaction	60

3.2 Relation entre Q_p et Q_v ou $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$	61
3.2.1 Réaction chimique en phase condensée	62
3.2.2 Réaction chimique en phase gazeuse	63
3.2.3 Réaction mettant en jeu des phases condensées et des gaz	63
3.3 Enthalpies de formation $\Delta_r H_{f,T}$	64
3.3.1 Définition	64
3.3.2 Enthalpie standard de formation $\Delta_r H_{f,T}^0$	65
3.3.3 Convention pour les corps purs simples	66
3.4 Détermination des chaleurs de réaction	67
3.4.1 Détermination directe : mesures calorimétriques	68
3.4.2 Détermination indirecte des chaleurs de réaction	69
3.4.2.1 Loi de Hess)	69
3.4.2.2 Cycle thermochimique (diagramme de Hess)	69
3.4.2.3 Détermination de $\Delta_r H_T^0$ à partir des enthalpies standard de formation	71
3.4.2.4 Additivité des chaleurs de réaction : combinaison algébrique d'équations de réaction	73
3.5 Effet de la température sur les chaleurs de réaction	73
3.5.1 Retour aux capacités calorifiques molaires	74
3.5.2 Relation entre C_p et C_v	76
3.5.3 Influence de la température sur les chaleurs de réaction : Loi de Kirchoff	76
3.5.4 Température de flamme, température d'explosion	79
3.6 Énergies (ou enthalpies) de liaison	81
3.6.1 Énergie de liaison covalente	81
3.6.1.1 Molécules diatomiques	81
3.6.1.2 Molécules polyatomiques	83
3.6.2 Détermination des enthalpies de réaction à partir des énergies de liaison	86
3.6.3 Énergie de liaison et structure des molécules	87
3.6.4 Énergie d'un cristal ionique : énergie réticulaire	89
Exercices	91
Chaleurs de réaction : $\Delta_r U$, $\Delta_r H$	91
Loi de Kirchoff	92
Loi de Hess	92
Combinaison algébrique d'équations bilan	93
Calorimétrie	94
Énergies de liaison covalente	95
Énergie réticulaire	97
Réactions d'hydrogénation	97
Combustion d'un alcane	98
Température de flamme / pression d'explosion	99
Éléments de réponse	100

CHAPITRE 4 - DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE -

ENTROPIE	103
4.1 Évolution spontanée et non spontanée	103
4.2 Deux facteurs d'évolution spontanée : énergie et désordre	104
4.2.1 Notion d'entropie	105
4.2.2 Interprétation statistique de l'entropie	106
4.3 Deuxième principe de la thermodynamique - Entropie, fonction d'état	107
4.4 Exemples de calcul de variation d'entropie	109
4.4.1 Transformation réversible	109
4.4.2 Transformation irréversible	110
4.4.3 Création d'entropie	111
4.4.4 Variation d'entropie d'un système	112
4.4.4.1 Variation d'entropie d'un système isolé	112
4.4.4.2 Variation d'entropie d'un système non isolé	112
4.5 Variation d'entropie d'un corps pur	113
4.5.1 Variation d'entropie avec la température	113
4.5.2 Variation d'entropie au cours d'un changement d'état	114
4.6 Troisième principe de la thermodynamique - Entropie absolue	115
4.6.1 Énoncé du troisième principe	115
4.6.2 Entropie molaire absolue	116
4.7 Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique	119
4.7.1 Entropie de réaction	119
4.7.2 Influence de la température sur l'entropie standard de réaction	120
Exercices	122
Prévision du signe de $\Delta_r S$	122
Variation d'entropie au cours d'une transformation physique	122
Variation d'entropie au cours d'une transformation chimique	123
Variation de $\Delta_r S^0$ avec la température	124
Éléments de réponse	125
CHAPITRE 5 - CRITÈRE D'ÉVOLUTION SPONTANÉE –	
ENTHALPIE LIBRE – POTENTIEL CHIMIQUE	127
5.1 Introduction	127
5.2 Évolution à volume constant : fonction d'énergie libre	127
5.2.1 L'énergie libre F , fonction d'état ; critère d'évolution spontanée à T et V constants	127
5.2.2 Interprétation physique de la fonction F	128

5.3 Évolution à pression constante : enthalpie libre	129
5.3.1 L'enthalpie libre G , fonction d'état ; critère d'évolution spontanée à T et P constantes	129
5.3.2 Interprétation physique de la fonction G	130
5.3.2.1 Notion de travail (ou énergie) utilisable	130
5.3.2.2 Transformation réversible	131
5.3.2.3 Transformation irréversible	131
5.4 Variation d'enthalpie libre en l'absence de réaction chimique	132
5.4.1 Variation avec la pression à température constante	132
5.4.2 Variation avec la température à pression constante	134
5.5 Variation d'enthalpie libre des systèmes chimiques	134
5.5.1 Sens d'évolution d'une réaction chimique : effet des facteurs énergétique et entropique	134
5.5.2 Détermination de $\Delta_r G^0$ à partir des grandeurs standard de réaction $\Delta_r H_{f,T}^0$ et $\Delta_r S_f^0$	137
5.5.3 Détermination de $\Delta_r G^0$ à partir des enthalpies libres standard de formation, $\Delta_r S_f^0$	139
5.5.4 Variation de $\Delta_r G^0$ avec la température	141
5.6 Potentiel chimique	143
5.6.1 Définition, condition d'évolution spontanée	143
5.6.1.1 Définition	143
5.6.1.2 Retour sur la condition d'évolution spontanée	144
5.6.2 Enthalpie libre totale et potentiel chimique	145
5.6.2.1 Potentiel chimique et enthalpie libre	145
5.6.2.2 Relation de Gibbs-Duhem	146
5.6.3 Variation du potentiel chimique avec la pression	146
5.6.4 Notion d'activité - Expression généralisée du potentiel chimique	147
5.6.4.1 Potentiel chimique d'un gaz	148
5.6.4.2 Potentiel chimique en phase condensée	149
5.7 Enthalpie libre de réaction en fonction de l'avancement de réaction	151
Exercices	154
Éléments de réponse	157
CHAPITRE 6 - EQUILIBRES CHIMIQUES	159
6.1 Équilibre thermodynamique	159
6.1.1 Réaction complète, incomplète, renversible Notion d'équilibre thermodynamique	159
6.1.2 Équilibre chimique - Caractéristiques de l'équilibre thermodynamique	160
6.1.2.1 Équilibre chimique	160
6.1.2.2 Caractéristiques d'un système chimique en équilibre thermodynamique	162
6.1.3 Équilibre chimique homogène, hétérogène ; équilibre physique	163

6.2 $\Delta_r G$ - Force motrice de la réaction chimique	164
6.2.1 Force motrice de la réaction chimique - condition d'équilibre thermodynamique	164
6.2.1.1 Force motrice d'un équilibre chimique	164
6.2.1.2 Condition d'équilibre thermodynamique	165
6.2.2 Représentation graphique des variations de G	165
6.3 Constante d'équilibre thermodynamique K_T	166
6.3.1 Loi des équilibres	166
6.3.2 Quelques expressions de la constante d'équilibre thermodynamique	169
6.3.2.1 Constante d'équilibre relative aux pressions partielles	169
6.3.2.2 Constante d'équilibre relative aux concentrations	170
6.3.2.3 Relation entre $K_{P,T}$ et $K_{C,T}$	170
6.3.3 Prévision du sens d'évolution d'un équilibre chimique	171
6.3.4 Notion de température d'inversion	173
6.4 Déplacement des équilibres chimiques	174
6.4.1 Variance, théorème de Gibbs	174
6.4.1.1 Variance d'un système en équilibre	174
6.4.1.2 Théorème de Gibbs	175
6.4.1.3 Justification de la formule de Gibbs	175
6.4.2 Aspect qualitatif des déplacements d'équilibres - Loi de Le Chatelier	176
6.4.2.1 Notion de déplacement d'un équilibre	176
6.4.2.2 Loi de Le Chatelier	177
6.4.3 Déplacement d'un équilibre par variation de T	177
6.4.3.1 Loi qualitative de Van't Hoff	177
6.4.3.2 Loi quantitative de Van't Hoff	178
6.4.3.3 Intégration de la relation isobare de Van't Hoff	178
6.4.4 Déplacement d'un équilibre par variation de la pression	181
6.4.5 Déplacement d'un équilibre par modification de la composition chimique	182
6.4.5.1 Addition (ou extraction) d'un constituant à T et P constantes	182
6.4.5.2 Addition (ou extraction) d'un constituant à T et V constants	184
6.5 Étude de quelques réactions d'intérêt industriel	186
6.5.1 Introduction	186
6.5.2 Synthèse de l'ammoniac	188
6.5.3 Production industrielle d'acides	190
6.5.3.1 L'acide sulfurique	190
6.5.3.2 L'acide nitrique	191
6.5.3.3 L'acide éthanóïque (ou acétique)	193
6.5.4 Polymères	195
6.5.4.1 Polymères d'addition	196
6.5.4.2 Polymères de condensation	201
Exercices et problèmes	204
Éléments de réponse	213

ANNEXES.....	217
Annexe 1 - Constantes fondamentales.....	219
Annexe 2 - Unités du système SI.....	220
Annexe 3 - Lettres grecques.....	221
Annexe 4 - Énergies de liaison.....	222
Annexe 5 - Données thermodynamiques de quelques composés, éléments et ions....	225
INDEX ALPHABÉTIQUE.....	239